



# Etude thermodynamique des systèmes gaz-zéolithe. Le modèle des grands éléments de structure.

Didier Bernache-Assollant

## ► To cite this version:

Didier Bernache-Assollant. Etude thermodynamique des systèmes gaz-zéolithe. Le modèle des grands éléments de structure.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1978. Français. NNT: . tel-00880205

**HAL Id: tel-00880205**

**<https://theses.hal.science/tel-00880205>**

Submitted on 5 Nov 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITE  
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

L'INSTITUT  
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

*par*

Didier BERNACHE-ASSOLLANT

*Ingénieur Civil des Mines*

*Agrégé de l'Université*



ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES GAZ-ZÉOLITHE

LE MODÈLE DES GRANDS ÉLÉMENTS DE STRUCTURE



*Soutenue le 13 juillet 1978, devant la Commission d'Examen*

## JURY

Monsieur	A. PACAULT	Président
Messieurs	P. BARRET	} Examinateurs
	J. BESSON	
	L. BONNETAIN	
	M. SOUSTELLE	
	G. THOMAS	



# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITE  
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

L'INSTITUT  
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

*par*

Didier BERNACHE-ASSOLLANT

*Ingénieur Civil des Mines*

*Agrégé de l'Université*



ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES GAZ-ZÉOLITHE

LE MODÈLE DES GRANDS ÉLÉMENTS DE STRUCTURE



*Soutenue le 13 juillet 1978, devant la Commission d'Examen*

## JURY

Monsieur	A. PACAULT	Président
Messieurs	P. BARRET	} Examineurs
	J. BESSON	
	L. BONNETAIN	
	M. SOUSTELLE	
	G. THOMAS	



Monsieur Gabriel CAU : Président  
Monsieur Joseph KLEIN : Vice-Président

-----  
MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT de l'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES.

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N.
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale A
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZES Henri	Clinique chirurgicale et Traumatologie
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUF B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique Ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique Hépato-gastro-entérologique
Mme	BONNET Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	FONTAINE Jean-Marc	Maths pures .
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires
	LONGUEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOËL Pierre	Clinique cardiologique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEGRE Robert	Mécanique
	NOZIERES Philippe	Spectrométrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Sémiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SARRAZIN Roger	Clinique chirurgicale B
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie

MM. VAILLANT François  
 VALENTIN Jacques  
 Mme VERAINE Alice  
 MM. VERAINE André  
 VEYRET Paul  
 VIGNAIS Pierre

Zoologie  
 Physique Nucléaire  
 Pharmacie galénique  
 Physique - Biophysique  
 Géographie  
 Biochimie médicale

#### PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CRABBE Pierre  
 SUNIER Jules

CERMO  
 Physique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELORE Claudine  
 ALARY Josette  
 MM. AMBROISE-THOMAS Pierre  
 ARMAND Gilbert  
 BENZAKEN Claude  
 BIAREZ Jean-Pierre  
 BILLET Jean  
 BOUCHET Yves  
 BRUGEL Lucien  
 BUISSON René  
 BUTEL Jean  
 COHEN-ADDAD Jean-Pierre  
 COLOMB Maurice  
 CONTE René  
 DELOBEL Claude  
 DEPASSEL Roger  
 GAUTRON René  
 GIDON Paul  
 GLENAT René  
 GROULADE Joseph  
 HACQUES Gérard  
 HOLLARD Daniel  
 HUGONOT Robert  
 IDELMAN Simon  
 JOLY Jean-René  
 JULLIEN Pierre  
 Mme KAHANE Josette  
 MM. KRAKOWLACK Sacha  
 KUHN Gérard  
 LUU DUC Cuong  
 MICHOUILLER Jean  
 Mme MINIER Colette  
 MM. PELMONT Jean  
 PERRIAUX Jean-Jacques  
 PFISTER Jean-Claude  
 Mlle PIERY Yvette

Physique pharmaceutique  
 Chimie analytique  
 Parasitologie  
 Géographie  
 Mathématiques appliquées  
 Mécanique  
 Géographie  
 Anatomie  
 Energétique (IUT I)  
 Physique (IUT I)  
 Orthopédie  
 Spectrométrie physique  
 Biochimie médicale  
 Physique (IUT I)  
 M.I.A.G.  
 Mécanique des fluides  
 Chimie  
 Géologie et Minéralogie  
 Chimie organique  
 Biochimie médicale  
 Calcul numérique  
 Hématologie  
 Hygiène et Médecine préventive  
 Physiologie animale  
 Mathématiques Pures  
 Mathématiques Appliquées  
 Physique  
 Mathématiques Appliquées  
 Physique (IUT I)  
 Chimie organique - Pharmacie  
 Physique (IUT I)  
 Physique (IUT I)  
 Biochimie  
 Géologie et Minéralogie  
 Physique du solide  
 Physiologie animale

.../...



MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECCQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

# MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro-chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être di- recteur de thèse).
	BERNARD Pierre	Gynécologie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHLAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COLIN DE VERDIERE Yves	Maths pures
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNLEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM. MARECHAL Jean  
MARTIN-BOUYER Michel  
MASSOT Christian  
NEMOZ Alain  
NOUGARET Marcel  
PARAMELLE Bernard  
PECCOUD François

PEFFEN René  
PERRIER Guy  
PHELIP Xavier  
RACHAIL Michel  
RACINET Claude  
RAMBAUD Pierre  
RAPHAEL Bernard  
Mme RENAUDET Jacqueline  
ROBERT Jean-Bernard  
ROMIER Guy

SAKAROVITCH Michel  
M<sup>me</sup> SCHAEERER René  
SEIGLE-MURANDI Françoise  
STOEBNER Pierre  
STUTZ Pierre  
VROUSOS Constantin

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES.

MM. DEVINE Roderick  
KANEKO AKIRA  
JOHNSON Thomas  
RAY Tuhina

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M. ROCHAT Jacques

Mécanique (IUT I)  
Chimie (CUS)  
Médecine interne  
Thermodynamique  
Automatique (IUT I)  
Pneumologie  
Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère  
habilitée à être directeur  
de thèse).

Métallurgie (IUT I)  
Géophysique-Glaciologie  
Rhumatologie  
Médecine Interne  
Gynécologie et Obstétrique  
Pédiatrie  
Stomatologie  
Bactériologie (Pharmacie)  
Chimie-Physique  
Mathématiques (IUT B) (Personnalité étran-  
gère habilitée à être  
directeur de thèse.)

Maths appliquées  
Cancérologie  
Cryptogamie  
Anatomie Pathologie  
Mécanique  
Radiologie

Spectro Physique  
Maths pures  
Maths appliquées  
Physique

Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1977



Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. René PAUTHENET  
M. Georges LESPINARD

PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean	Electronique - Automatique
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLOCH Daniel	Physique du solide - cristallographie
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
*BOUDOURIS Georges	Electronique - Automatique
BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide - cristallographie
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique - Automatique
COUMES André	Electronique - Automatique
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electronique - Automatique
FOULARD Claude	Electronique - Automatique
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Electronique - Automatique
PERRET René	Electronique - Automatique
POLOUJADOFF Michel	Electronique - Automatique
TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique Fondamentale et appliquée
*en congé pour études.	

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël	Electronique - Automatique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electronique - Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
LACOURT Jean-Louis	Electronique - Automatique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORYN François	Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François	Informatique Fondamentale et appliquée
CHARTIER Germain	Electronique - Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
IVANES Marcel	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Physique Nucléaire - Corpusculaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique Fondamentale et appliquée
SOHM Jean-Claude	Chimie Physique

# INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

## CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
BRONOEL Guy	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MERMET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

## Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

### E.N.S.E.E.G.

MM BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
DRIVER Julian	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LEVY Jacques	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
SAINFORT	C.E.N. Grenoble (Métallurgie)
SOUQUET	U.S.M.G.
CAILLET Marcel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
COULON Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LANCELOT Francis	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SARRAZIN Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TOUZAIN Philippe	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

### E.N.S.E.R.G.

MM BOREL	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
KAMARINOS	Centre National Recherche Scientifique

### E.N.S.E.G.P.

MM BORNARD	Centre National Recherche Scientifique
Mme CHERUY	Centre National Recherche Scientifique
MM DAVID	Centre National Recherche Scientifique
DESCHIZEAUX	Centre National Recherche Scientifique

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je remercie son directeur, Monsieur le Professeur SOUSTELLE, de m'avoir incité, alors que j'étais élève, à entreprendre cette étude et de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Que Monsieur THOMAS, Chargé de Recherche, qui en a accepté la direction, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur PACAULT de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Tous mes remerciements vont également à monsieur le Professeur BONNETAIN pour l'attention qu'il a bien voulu apporter à la rédaction de ce mémoire.

Je suis très honoré par l'intérêt que Messieurs les Professeurs BARRET et BESSON ont bien voulu prêter à cette étude en acceptant de faire partie de mon jury.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration technique de tout le personnel du laboratoire. Que chacun trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour une collaboration appréciée, agréable et spontanée.

Enfin un travail de recherche nécessite un climat de travail et une ouverture aux autres que j'ai trouvés parmi tous mes camarades chercheurs. Je les remercie tous profondément, et plus particulièrement Messieurs CURNIL et GRUFFAT.





## INTRODUCTION

Les phénomènes d'adsorption interviennent de façon déterminante dans de nombreuses réactions hétérogènes comme les réactions de décomposition ou les réactions électrochimiques aux électrodes. Leur étude systématique aux plans expérimental et théorique est donc à ce titre amplement justifiée ; par surcroît, certains solides ont, grâce à leurs propriétés spécifiques d'adsorption, des champs d'application divers (notamment en pétrochimie) : ce sont en particulier les corps zéolithiques utilisés comme catalyseurs, supports de catalyseurs, ou tamis moléculaires.

Il n'est donc pas étonnant que les résultats expérimentaux soient nombreux en ce domaine, cependant l'étude de leur comportement en présence de mélanges gazeux pose des difficultés expérimentales réelles ce qui a nettement limité le nombre des résultats obtenus à ce jour, les recherches théoriques ont souvent donné lieu à l'extension de modèles déjà appliqués avec succès à d'autres solides mais rarement l'aspect spécifique de la structure zéolithique (cavités régulières) a été prise en compte.

Le but de ce travail est donc double : d'une part, l'élaboration d'un modèle thermodynamique adapté au cas particulier de l'adsorption de gaz purs ou de leur mélange sur une zéolithe, d'autre part, la mise au point d'une méthode expérimentale permettant l'étude des équilibres d'adsorption d'un mélange gazeux sur un solide.

La première partie de ce mémoire comprendra une brève mise à jour bibliographique en particulier la description des différentes théories interprétant les isothermes d'adsorption d'un gaz pur et de mélange gazeux sur un solide.

La deuxième partie sera consacrée à la description d'une nouvelle méthode thermodynamique, générale par son formalisme, permettant l'étude quantitative de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase gazeuse. Les deux cas extrêmes, adsorption localisée ou délocalisée dans les cavités, seront étudiés ainsi que les lois correspondantes de répartitions des cavités en fonction de leur taux de remplissage. L'extension au cas d'un mélange



gazeux sera effectuée à la fin de cette partie.

Dans la troisième partie, nous décrirons l'appareillage utilisé et la mise au point expérimentale de l'étude de l'adsorption d'un mélange gazeux sur un solide. Les deux derniers chapitres de cette partie seront consacrés aux résultats expérimentaux et aux interprétations théoriques portant sur les systèmes : dioxyde de carbone ou éthane sur les zéolithes 4 A et 13X ainsi que le mélange gazeux éthane-dioxyde de carbone sur la zéolithe 4 A.

A

MISE A JOUR BIBLIOGRAPHIQUE

---



## MISE A JOUR BIBLIOGRAPHIQUE

### 1. ADSORPTION A LA SURFACE D'UN SOLIDE

L'étude des réactions d'adsorption a un passé déjà ancien et de nombreux noms restent attachés à la description de mécanismes particuliers (1 à 14).

Des méthodes variées, thermodynamiques ou cinétiques, ont été utilisées pour interpréter les différentes formes des isothermes d'adsorption classées par BRUNAUER (3).

Suivant la nature de la liaison solide-gaz, on distingue l'adsorption chimique de l'adsorption physique ; par ailleurs, selon la mobilité de la molécule à la surface du solide (nombre de degrés de translation et de vibration par rapport au solide) il est possible de considérer deux cas limites : adsorption localisée sur des sites et adsorption délocalisée.

Les solides poreux forment une catégorie particulière des solides adsorbants en raison des phénomènes spécifiques dont ils sont l'objet : diffusion et condensation à l'intérieur des pores ; d'autre part, leur grande surface spécifique leur confère un intérêt tout particulier de même que leur sélectivité vis-à-vis de certains gaz.

### 2. CAS PARTICULIERS DES SOLIDES POREUX

#### 2.1. Classification des corps poreux

A partir de la dimension des pores présents dans un solide, se distinguent trois catégories d'adsorbants poreux :

- |                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| - Domaine des macropores   | $d > 1000 \text{ \AA}$      |
| - Domaine des pores moyens | $15 < d < 1000 \text{ \AA}$ |
| - Domaine des micropores   | $d < 15 \text{ \AA}$        |

En général, un corps poreux présente une répartition continue du nombre des pores en fonction de leur diamètre ; d'autre part les phénomènes d'adsorption sont sensiblement différents suivant la taille de ceux-ci.

En particulier, des phénomènes de condensation capillaire (entraînant la présence d'hystérèse) due à la formation de ménisques peuvent apparaître, modifiant ainsi l'équilibre thermodynamique par application de la loi de KELVIN. Enfin, des phénomènes de sélectivité due à la taille des particules peuvent se rencontrer.

Nous nous limiterons à l'étude de certains corps microporeux cristallisés, les zéolithes, qui présentent l'originalité de posséder un réseau cristallin constitué de cavités identiques.

## 2.2. Structures des zéolithes

Les zéolithes sont généralement des alumino-silicates d'éléments des groupes I et II de la classification périodique, en particulier des éléments sodium, potassium, magnésium etc... (15). Leur formule générale s'écrit :  $M_{x/n}[(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot nH_2O$ .  $n$  : Valence du cation de substitution M.

Leur structure fondamentale est constituée par l'assemblage de tétraédres  $(SiO_4)$  et  $AlO_4$  qui délimitent des volumes poreux reliés entre eux par des canaux.

Des cations métalliques viennent se loger dans la structure ainsi constituée avec une mobilité relativement grande (échanges cationiques possibles) pour compenser le défaut de charge des aluminiums  $3+$  par rapport aux siliciums  $4+$ .

On classe les zéolithes suivant la structure (déterminée par l'arrangement des tétraédres) et la nature des cations interstitiels.

Il existe 34 espèces de zéolithes minérales et une centaine de synthétiques. Parmi celles-ci, nous décrirons plus particulièrement les zéolithes 4A et 13X.

### 2.2.1 - Zéolithes A

Leur formule chimique est la suivante  $M_{12/n}[(AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$

La structure très étudiée (16, 17, 18, 19, 20) peut se décrire de façon simple comme un arrangement cubique d'octaédres tronqués (figure 1 et 2).

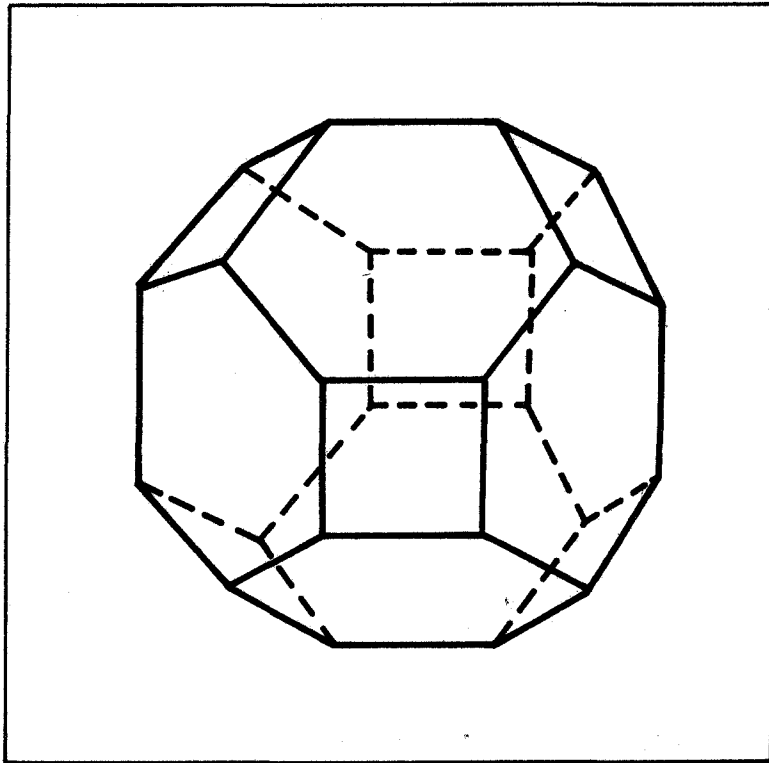


Figure I-1 : Octaèdre tronqué

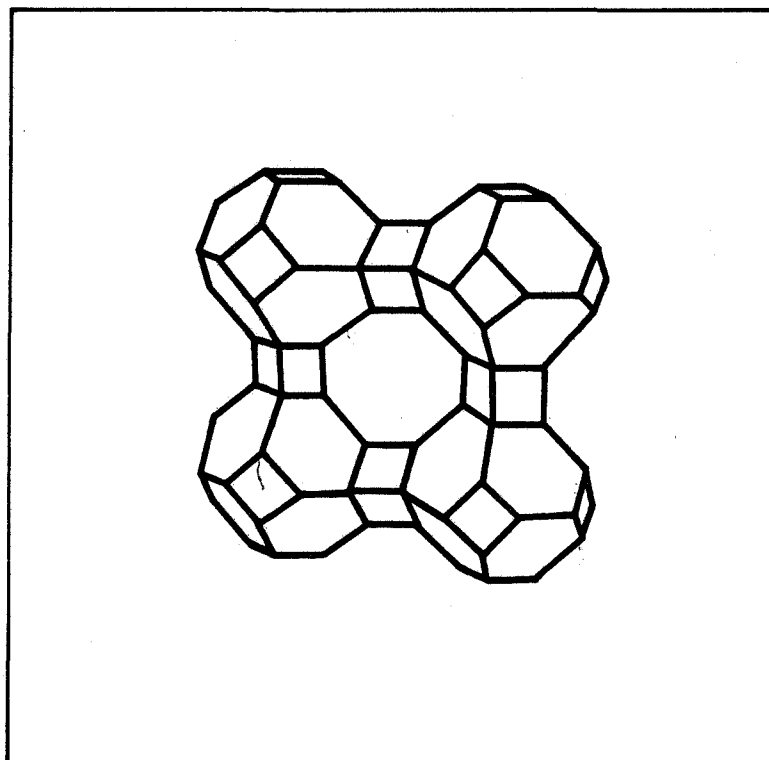


Figure I-2 : Arrangement cubique d'octaèdres

Chaque octaèdre (formé par l'assemblage de 24 tétraèdres) délimite une cavité interne, cage  $\beta$ , dont le diamètre est voisin de  $6,6 \text{ \AA}$ , l'arrangement cubique de ces octaèdres délimite un deuxième type de cavités, les cages  $\alpha$ , de diamètre  $11,4 \text{ \AA}$ . La figure 3 montre les connections entre ces différents types de cavités. Un premier type de canaux relie les cages  $\alpha$  par l'intermédiaire d'ouvertures de  $4,2 \text{ \AA}$  de diamètre (6 ouvertures de 8 atomes d'oxygène), un deuxième type donne accès aux cages  $\beta$  par des ouvertures de  $2,2 \text{ \AA}$  de diamètre.

Le volume d'une cage  $\alpha$  est approximativement de  $775 \text{ \AA}^3$ , celui d'une cage  $\beta$  de  $160 \text{ \AA}^3$ .

On distingue trois sortes de zéolithes A, : des zéolithes 3A, 4A et 5A contenant respectivement les cations  $K^+$ ,  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$ .

Le nombre, le volume et la position de ces cations est d'une importance capitale pour les propriétés adsorbantes de ces zéolithes. La substitution des ions potassium  $K^+$  aux ions sodium  $Na^+$  diminue le diamètre d'entrée des pores (de  $4 \text{ \AA}$  à  $3 \text{ \AA}$ ) alors que la substitution des cations  $Ca^{2+}$  en nombre deux fois plus petit augmente ce diamètre car les positions d'obstruction sont alors vacantes (15). Les différences marquées dans le diamètre d'entrée des pores sont à l'origine de l'adsorption sélective des zéolithes.

Une telle structure lacunaire implique une grande surface spécifique,  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les zéolithes A, le nombre d'unités fondamentales par gramme de solide étant de  $3,58 \cdot 10^{20}$ .

### 2.2.2 - Zéolithes X

Leur formule chimique est la suivante :  $(M)_{86/m} [(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{86}]yH_2O$

Comme pour les zéolithes A, les cations interstitiels peuvent être de différente nature, la zéolithe 13 X est formée à partir des cations  $Na^+$ , sa structure est l'une des plus poreuses connue.

La zéolithe 13 X laisse pénétrer des molécules de diamètre inférieur à  $8 \text{ \AA}$  dans des super-cages  $\alpha$  de volume  $6600 \text{ \AA}^3$ .

Le nombre d'unités par gramme de solide est  $0,45 \cdot 10^{20}$ .

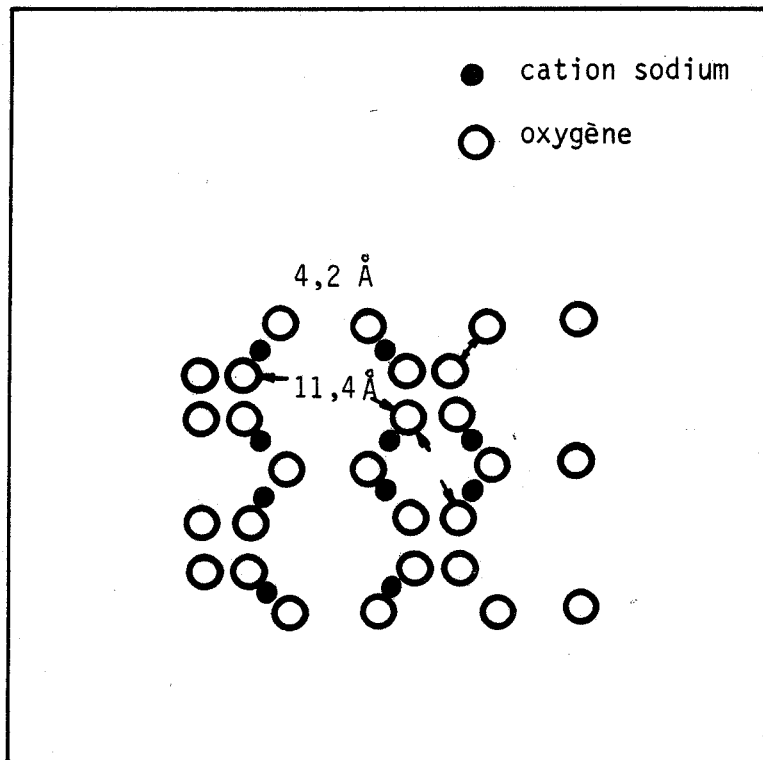


Figure I-3 : Projection de 2 cellules adjacentes.



## 2.3. Principaux modèles théoriques d'adsorption sur les zéolithes

Toutes les théories citées au début de ce chapitre ainsi que les modifications qu'elles ont subies peuvent être soumises à l'examen critique de l'expérience.

Nous ne retiendrons ici que celles particulièrement adaptées au cas des zéolithes et plus spécialement celles qui définissent le mieux les grandes orientations prises pour aborder cette étude.

### 2.3.1. Adsorption d'un gaz

#### 2.3.1.1. Modèle macroscopique : DUBININ - POLANYI

Les hypothèses initialement adoptées par POLANYI sont les suivantes :

- L'action du solide adsorbant se réduit à celle d'un champ de force indépendant du taux de remplissage, ne dépendant que des coordonnées spatiales de la molécule adsorbée.

- Les forces d'interaction sont exclusivement du type Van der Waals. (forces de dispersion en particulier).

- La phase adsorbée a une équation d'état identique à celle de la phase liquide dans les mêmes conditions de température.

Si  $p_0$  est la pression de vapeur saturante du liquide à la température  $T$  et  $P$  la pression du gaz au-dessus du solide adsorbant, le travail dépensé au cours de l'adsorption est donné par  $\epsilon_p = R T \log \frac{p_0}{P}$

Le potentiel d'adsorption varie de 0 à  $\infty$  depuis une distance infinie (quelque dizaine d'angstroems en pratique) jusqu'à la surface adsorbante.

Cet espace est délimité par des surfaces équipotentiellles entre lesquelles se trouvent différents volumes adsorbés  $V$ .

On peut relier l'épaisseur, donc le volume adsorbé au potentiel d'adsorption  $\epsilon_p$  par une relation  $V = f(\epsilon_p)$  indépendante de la température, la courbe obtenue est la courbe caractéristique du couple adsorbant-adsorbat.

La forme analytique de cette courbe caractéristique a été précisée par DUBININ (9), dans le cas des solides microporeux (zéolithes). Les nouvelles hypothèses sont les suivantes :

- Pour deux adsorbats,  $\epsilon_1/\epsilon_2$  est indépendant de l'adsorbant.

On pose :

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\beta_1}{\beta_2} \quad \beta_\epsilon : \text{coefficient d'affinité du couple adsorbat } i \text{ adsorbant.}$$

On en déduit que  $\frac{\epsilon}{\beta}$  ne dépendant que de l'adsorbant, dont l'expression  $V = f(\epsilon_p/\beta_p)$  ne dépend que du solide adsorbant.

Dans le cas particulier des solides microporeux DUBININ a supposé que l'expression analytique  $V = f(\epsilon_p/\beta_p)$  avait la forme suivante :

$$V = V_0 \exp \left( -k \frac{\epsilon_p^2}{\beta_p^2} \right)$$

$k$  : constante caractéristique du solide, indépendante de la température. L'expression de l'isotherme d'adsorption devient donc :

$$V = V_0 \exp \left[ -\frac{k}{\beta^2} \left( RT \log \frac{P_0}{P} \right)^2 \right]$$

$V_0$  : Volume total disponible à la température  $T$ .

Les principales difficultés quant à l'utilisation de cette équation proviennent de la détermination des paramètres  $P_0$ , et  $\rho = \frac{m}{V}$  car c'est la masse adsorbée et non le volume que l'on obtient expérimentalement.

Plusieurs méthodes d'extrapolation dans le domaine hypercritique ont été proposées pour ces deux paramètres (34, 22, 35).

L'équation obtenue remarquable par sa généralité et sa simplicité est couramment employée pour décrire l'adsorption d'un gaz sur une zéolithe.

Sa validité est confirmée pour des taux de remplissage compris entre 0,1 et 0,7 ; afin d'étendre ce domaine, plusieurs modifications ont été apportées ; KAGANER notamment a tenu compte de l'existence d'une répartition énergétique des sites d'adsorption (36).

Néanmoins, le défaut le plus important de cette méthode est son aspect semi-empirique (manque de fondements théoriques) et son inadaptation à l'étude des mélanges gazeux ; d'autre part, la définition de surfaces équipotentielles n'est en fait pas adopté à la structure zéolithique, le concept de surface n'étant plus utilisable à l'échelle des micropores.

### 2.3.1.2 - Modèle moléculaire ou statistique : RUTHVEN et coll. (41)

Tenant compte de la régularité des cavités dans la structure zéolithique, d'autres chercheurs ont essayé de traiter le problème par des méthodes statistiques.

Si pour une pression et une température fixées, la zéolithe contient un nombre moyen  $\bar{n}$  de molécule par cavité, celui-ci correspond en fait à une distribution des molécules dans les différentes cavités. Certains auteurs se sont plus intéressés à ces lois de distribution (37, 38), d'autres plus spécialement à la forme des isothermes qu'elles impliquent (39, 40, 41).

Nous développerons plus particulièrement le modèle de cavités proposé par RUTHVEN et coll. (41), en remarquant que cette approche statistique est formellement identique à celle proposée par FOWLER (11) pour interpréter l'adsorption en multicouches.

Soit  $N_c$  le nombre de cavités contenues par unité de masse de zéolithe,  $\mu$  le potentiel chimique d'une molécule adsorbée auquel correspond son activité absolue,  $\lambda = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$ , la grande fonction de partition de la phase adsorbée s'écrit (42)

$$\Xi = \sum_{\bar{n}=0}^{n_A N_c} Q(\bar{n}, N_c, T) \lambda^{\bar{n}}$$

$Q(\bar{n}, N_c, T)$  est la fonction de partition de la phase adsorbée

$n_A$  : nombre maximal de molécules que peut contenir une cavité.

La thermodynamique statistique étudiée avec l'ensemble grand canonique (système ouvert en équilibre avec la phase gazeuse) permet de calculer le nombre moyen  $\bar{n}$  de molécules fixées à la température  $T$  et pour un potentiel chimique  $\mu$  (déterminé par la pression d'équilibre du gaz  $P_A$ )

$$\bar{n} = \lambda \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)$$

Les hypothèses introduites par RUTHVEN pour expliciter la fonction de partition  $Q$ , sont les suivantes :

- Les cavités se comportent comme des sous systèmes indépendants : pas d'interaction entre molécules de cavités différentes

- Les molécules se déplacent au hasard avec trois degrés de translation. Le potentiel d'interaction gaz solide est uniforme et l'énergie potentielle d'interaction entre molécules adsorbées est assimilable à un potentiel de SUTHERLAND.

$$u(r) = \infty \quad r < \sigma$$

$$u(r) = - \epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \quad r > \sigma$$

Notons que cette hypothèse de sphère rigide correspond à une équation d'état de la phase adsorbée du type Van der Waals avec un terme de covolume et un terme pression interne  $(\pi - \frac{a}{V^2})(V - b) = kT$ . Compte tenu de la première hypothèse, la fonction de partition  $Q$  de la phase adsorbée s'écrira :

$$Q(\bar{n}, N_C, T) = \sum_{N_i=0}^{N_C} N_C ! \frac{Q_0^{N_0} Q_1^{N_1} \dots Q_i^{N_i}}{N_0 ! N_1 ! \dots N_i !}$$

$$\sum_{i=1}^{n_A} N_i = N_C$$

avec

$$\sum i N_i = \bar{n}$$

$Q_i$  : fonction de partition des cavités contenant  $i$  molécules

$N_i$  : nombre de cavités contenant  $i$  molécules.

D'où l'expression de  $\Xi$  :

$$\Xi = \sum_{N_i=0}^{N_C} N_C ! \frac{Q_0^{N_0} (Q_1 \lambda)^{N_1} \dots (Q_i \lambda^i)^{N_i}}{N_0 ! N_1 ! \dots N_i !}$$

On démontre que  $\Xi$  peut se mettre sous la forme :

$$\Xi = (1 + Q_1 \lambda + \dots + Q_{n_A} \lambda^{n_A})^{N_C}$$

Le nombre  $\bar{n}$  s'écrit alors :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=0}^{n_A} i Q_i \lambda^i}{\sum_{i=0}^{n_A} Q_i \lambda^i}$$

Remarque : Ce modèle statistique partant du système macroscopique qu'est la phase adsorbée (ensemble de molécules) la considère dans un deuxième temps comme un ensemble constitué par des sous-systèmes ouverts que sont les cavités.

Cette remarque introduit à l'avance les idées développées dans le chapitre suivant.

Nous pouvons, compte tenu de la deuxième hypothèse, exprimer la fonction de partition  $Q_i$  à l'aide des fonctions de partition d'une molécule adsorbée dans cette cavité soit  $q_i$ .

$$Q_i = \frac{1}{i!} (q_i)^i$$

$$q_i = (V_C - ib) \left( \frac{2\pi m k T}{h^3} \right)^{3/2} e^{-\frac{ib}{V_C k T}} \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right)$$

$b$  : covolume d'une molécule adsorbée  $b = \frac{2}{3}\pi \sigma^3$

$U_0$  : différence d'énergie entre une molécule de gaz et une molécule adsorbée.

Le potentiel chimique  $\mu$  dans la phase adsorbée est fixé par celui de la phase gazeuse donc :  $\mu = \mu^0 + k T \ln P$ .

$$\exp\left(-\frac{\mu}{kT}\right) = p \exp\left(\frac{\mu_0}{kT}\right)$$

Si  $k$  est une constante qui ne dépend que de la température  $T$ , on peut écrire :

$$q_1 \lambda = k P.$$

On en déduit l'expression de l'isotherme d'adsorption :

$$\bar{n} = \frac{kp + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{n_A}{i!} (kp)^i \left(1 - \frac{ib}{V_c}\right)^i \exp\left(-\frac{i^2 b \epsilon}{kT}\right)}{1 + KP + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{n_A}{i!} (KP)^i \left(1 - \frac{ib}{V_c}\right)^i \exp\left(-\frac{i^2 b \epsilon}{kT}\right)}$$

L'équation obtenue bien que difficile à utiliser présente l'avantage de tenir compte des aspects structuraux de la phase adsorbée, elle donne des résultats en bonne concordance avec l'expérience (41, 43) avec un seul paramètre ajustable K.

### 2.3.2. -- Adsorption d'un mélange binaire

Les travaux théoriques portant sur l'adsorption d'un mélange de deux gaz sur un solide, quoique moins nombreux que les précédents, n'en présentent pas moins une certaine diversité.

De nombreuses équations dérivées de celles introduites au début de ce chapitre ont été proposées (LANGMUIR, HILL...) nous ne retiendrons que deux modèles applicables aux zéolithes et d'approche fondamentalement différentes.

#### 2.3.2.1 - Théorie I A S T : MYERS et PRAUSMITZ (44)

MYERS et PRAUSMITZ ont développé une théorie thermodynamique de l'adsorption d'un mélange de deux gaz en introduisant le paramètre intensif supplémentaire  $\Pi$  pression de surface.

Ils supposent que l'adsorbant est thermodynamiquement inerte et que sa surface est constante, la phase adsorbée est alors assimilée à une solution superficielle des divers corps adsorbés.

La différentielle de l'enthalpie libre de la phase adsorbée s'écrira :

$$dG = - SdT + Ad\Pi + \sum_i \mu_i^S dn_i$$

A : surface de l'adsorbant

$\mu_i^S$  : potentiel chimique des constituants en phase adsorbée.

De même que pour une solution en volume, on peut, pour cette solution de surface, définir des coefficients d'activité  $\gamma_i$  pour chacun des constituants.

On en déduit les relations classiques :

$$\begin{aligned} -A d\pi + \sum n_i d\mu_i &= 0 & (T = c^{te}) \\ \sum x_i d\mu_i &= 0 & (T = c^{te}, \Pi = c^{te}) \end{aligned}$$

Supposons, connue pour le constituant  $i$  pur l'isotherme d'adsorption à  $T_0$ ,  $n_i = f(p_i^0)$ , la pression superficielle correspondante à chaque taux de recouvrement se calcule aisément :

$$\Pi(P_i^0) = \frac{RT}{A} \int_0^{P_i^0} n_i^0(t) d \ln t \quad T = c^{te}$$

D'autre part, pour la phase adsorbée, nous avons :

$$\mu_i^S = \mu_i^0(T, \Pi) + RT \ln \gamma_i x_i \quad x_i : \text{fonction molaire du constituant } i \text{ dans la phase adsorbée.}$$

$\mu_i^0(T, \Pi)$  : enthalpie libre molaire du constituant  $i$  supposé pur à la température  $T$  et à la pression de surface  $\Pi$ .

A cette pression de surface  $\Pi$  du constituant  $i$  pur correspond une pression du gaz  $P_i^0$  et un potentiel chimique de la phase gazeuse  $\mu_i^g$   
 $\mu_i^g = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i^0(\Pi)$ .

L'équilibre thermodynamique de la phase adsorbée et de la phase gazeuse dans cet état de référence s'écrit :

$$\mu_i^0(T, \Pi) = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i^0(\Pi)$$

D'où l'expression de  $\mu_i^S$  dans le mélange adsorbé :

$$\mu_i^S = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i^0(\Pi) + RT \ln \gamma_i x_i$$

L'équilibre thermodynamique de la phase gazeuse et de la phase adsorbée dans les conditions de l'expérience s'écrit :

$$\mu_i^g = \mu_i^S \quad y_i : \text{fraction molaire de } i \text{ en phase gazeuse}$$

$$\mu_i^0(T) + RT \ln P y_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i^0(\pi) + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$P y_i = P_i^0(\pi) \gamma_i x_i$$

Supposons que la solution adsorbée ait un comportement idéal ; nous obtenons les équations de l'équilibre d'adsorption des divers constituants  $i$  :

$$Py_i = P_i^0(\pi) x_i$$

L'analogie avec la loi de Raoult est évidente mais la signification de  $P_i^0(\pi)$  est différente dans le cas de l'adsorption et de la simple condensation.

Appliquons ces relations à l'adsorption d'un mélange de deux constituants 1 et 2. La solution étant idéale, les termes enthalpiques de mélange sont nuls pour la surface. On en déduit la relation :

$$\frac{1}{n} = \frac{x_1}{n_1^0} + \frac{x_2}{n_2^0} \quad n : \text{nombre total de molécules fixées à la pression totale } P \text{ et à la température } T.$$

Les équations permettant de déterminer l'adsorption du mélange 1 et 2 à une pression totale  $P$  et une température  $T$  fixées sont pour une composition  $y_1$  déterminée :

$$\Pi_1^0 = f(P_1^0)$$

$$\Pi_2^0 = g(P_2^0)$$

$$p y_1 = P_1^0 x_1$$

$$p y_2 = P_2^0 x_2$$

$$\Pi_1^0 = \Pi_2^0$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$y_1 + y_2 = 1$$

On obtient un système de 7 équations à sept inconnues, donc la solution existe. Un écart éventuel entre la théorie et les résultats expérimentaux nécessite alors l'introduction de coefficients d'activités des constituants en phase adsorbée.



Néanmoins, dans sa forme la plus simplifiée, cette théorie connaît actuellement un vaste domaine d'application que ce soit pour les charbons actifs, les gels de silice ou les zéolithes synthétiques (45,46). Pour ces dernières, les fondements théoriques du modèle sont plus discutables pour les deux raisons suivantes : le concept d'adsorption ou surface n'est plus applicable, l'hétérogénéité du squelette zéolithique impose de nouvelles conditions thermodynamiques.

### 2.3.2.2 - Modèle microscopique RUTHVEN et Coll.

Reprenant les mêmes hypothèses que celles développées pour l'adsorption d'un gaz, RUTHVEN et Coll. (48) en ont déduit les isothermes d'adsorption d'un mélange de deux gaz par des calculs en tous points identiques à ceux exposés précédemment.

$$\bar{n}_A = \frac{k_A P_A + \sum_i \sum_j \frac{i(k_A P_A)^i (k_B P_B)^j}{i! j!} \left(1 - \frac{ib_A}{V_C} - \frac{jb_B}{V_C}\right)^{i+j} \exp\left(\frac{ib_A \epsilon_A + jb_B \epsilon_B}{kT}\right)}{1 + k_A P_A + k_B P_B + \sum_i \sum_j \frac{(k_A P_A)^i (k_B P_B)^j}{i! j!} \left(1 - \frac{ib_A}{V_C} - \frac{jb_B}{V_C}\right)^{i+j} \exp\left(\frac{ib_A \epsilon_A + jb_B \epsilon_B}{kT}\right)}$$

Cette équation explicite a l'intérêt évident d'être calculable à priori à partir des données des deux gaz purs A et B.

Le modèle de RUTHVEN et coll. présente l'avantage d'être construit à partir de raisonnements entièrement théoriques en tenant compte de la nature particulière de la structure des zéolithes ; il est cependant d'une utilisation délicate en raison du formalisme statistique utilisé et relativement limité dans son approche aux seuls problèmes de l'adsorption.

## CONCLUSION

L'ampleur des travaux théoriques et expérimentaux traitant de l'adsorption sur un solide a conduit à une diversité très riche de résultats applicables dans plusieurs domaines de la chimie physique : catalyse, électrochimie, décomposition des solides etc...

Cependant, on constate une très grande disproportion des recherches en faveur du gaz pur, au détriment de l'étude des mélanges dont l'intérêt industriel est pourtant en pleine croissance ; il est alors logique que notre travail se soit plus spécialement orienté vers cette deuxième voie.

Par ailleurs, la rapide mise à jour bibliographique a nettement mis en évidence les relatives carences des théories actuellement proposées, trop empiriques, mal adaptées au cas des zéolithes, ou d'un formalisme difficile et limité.

Le besoin d'une approche thermodynamique globale, ayant des fondements théoriques précis, pouvant s'appliquer aux cas particuliers du système zéolithe-gaz, nous a conduit à l'élaboration d'un modèle théorique de solution thermodynamique détaillé dans les deux chapitres qui suivent.



- B -

ÉTUDE THÉORIQUE DES ÉQUILIBRES  
D'ADSORPTION D'UN GAZ OU D'UN  
MÉLANGE GAZEUX ET D'UNE ZÉOLITHE



## - Chapitre 1 -

# MODÈLE THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION D'UN GAZ MÉTHODE DES GRANDS ÉLÉMENTS DE STRUCTURE

---

## 1. MODELE QUASI-CHIMIQUE D'ADSORPTION D'UN GAZ

### 1.1. Formulation du modèle

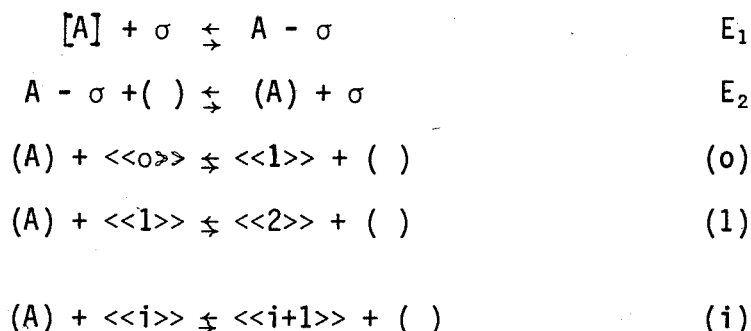
Nous envisagerons, dans un premier temps, le cas d'une zéolithe formée d'un seul type de cavités. A taux de remplissage nul, celles-ci seront supposées identiques, l'adsorption d'une molécule dans l'une d'elles modifie son énergie libre et il se crée ainsi, en fonction du taux de remplissage, une répartition énergétique des cavités. Ainsi, à une pression et une température déterminées, une cavité contiendra un nombre  $i$  de molécules du gaz A, ce nombre  $i$  étant susceptible de variations lorsque l'on passe d'une cavité à l'autre.

Pour pénétrer au sein du squelette zéolithique, une molécule du gaz A doit tout d'abord s'adsorber sur des sites en surface notés  $\sigma$  puis diffuser dans le volume ; nous supposons que cette diffusion s'effectue par des sites notés ( ), contenus dans les canaux. A l'équilibre, une molécule occupera un site ( ) ou  $\sigma$ , ou sera située à l'intérieur d'une cavité.

Nous utiliserons les notations suivantes :

- $\sigma$  : un site d'adsorption libre en surface
- $A - \sigma$  : un site occupé en surface
- ( ) : un site d'adsorption libre dans les canaux
- (A) : un site occupé dans les canaux
- $\langle\langle i \rangle\rangle$  : une cavité contenant  $i$  molécules
- [A] : une molécule du gaz A
- $n_A$  : nombre maximal de molécules que peut contenir une cavité à la température T.

Les différents équilibres, entre la phase gazeuse et les espèces adsorbées, s'écriront :



Examinons la phase adsorbée contenue dans les cavités, comme le traitement statistique le suggère (cf paragraphe 241b) nous proposons une description thermodynamique de la phase adsorbée à partir de deux partitions différentes.

### *Première partition*

La phase adsorbée est constituée par un ensemble de cavités, elle est donc équivalente à une solution quasi-chimique dont les éléments de structure sont les cavités elles-mêmes. (ces éléments de structure étant eux-mêmes des sous-ensembles seront appelés grands-éléments).

Phase adsorbée dans les cavités  $\equiv$  Solution des grands éléments  $\langle\langle i \rangle\rangle$

### *Deuxième partition*

Chacun des grands éléments précédents est un sous-ensemble comprenant d'autres éléments que sont les molécules adsorbées et éventuellement les sites d'adsorption. A ce titre, chaque cavité constitue elle-même une solution (quasi-chimique ou non) de molécules adsorbées (et éventuellement de sites d'adsorption).

L'ensemble de la phase adsorbée peut alors être considérée comme une solution de ces éléments :

Phase adsorbée  $\equiv$  Solution de molécules adsorbées  
(éventuellement de sites d'adsorption)

Nous considèrerons que les molécules adsorbées en surface et dans les canaux appartiennent à deux solutions quasi-chimiques, l'une constituée des éléments  $\sigma$  et  $A-\sigma$ , l'autre des éléments  $( )$  et  $(A)$ . Afin d'assimiler la solution de cavités à une solution idéale, nous supposons que les molécules de deux cavités différentes n'ont pas d'interaction.

Les deux solutions en surface et dans les canaux auront également un comportement idéal.

Introduisons les notations suivantes, elles se réfèrent à une unité de masse :

$N_S$  : nombre de sites en surface

$N_V$  : nombre de sites en volume dans les canaux

$N_A^S$  : nombre de molécules fixées en surface

$N_A^V$  : nombre de molécules fixées dans les canaux

$\bar{n}_A$  : nombre moyen de molécules par cavité

$N_C$  : nombre de cavités.

### 1.2. Expression générale du nombre de molécules fixées

Ce nombre s'obtient très facilement en sommant les divers termes définis précédemment :

$$N_A = N_A^S + N_A^V + \bar{n}_A N_C$$

Les deux premiers termes que nous allons évaluer seront la plupart du temps négligeable devant le troisième.

### 1.3. Expression de $N_A^S$ et $N_A^V$

Les deux solutions  $\{A - \sigma, \sigma\}$  et  $\{(A), ( )\}$  sont idéales ; donc les deux équilibres  $E_1$  et  $E_2$  conduisent aux expressions suivantes :



$$N_A^S = N_S \frac{P_A e^{-\frac{\Delta G_{E1}^0}{kT}}}{1 + P_A e^{-\frac{\Delta G_{E1}^0}{kT}}}$$

$$N_A^V = N_V \frac{P_A e^{-\frac{\Delta G_{E1}^0 + \Delta G_{E2}^0}{kT}}}{1 + P_A e^{-\frac{\Delta G_{E1}^0 + \Delta G_{E2}^0}{kT}}}$$

Il est probable que les valeurs de  $N_A^S$  et  $N_A^V$  sont petites vis-à-vis du nombre de moles  $\bar{n}_A$   $N_C$  fixées dans les cavités ; nous les négligerons donc en première approximation.

Cependant, si on relevait expérimentalement une influence de la granulométrie de la zéolithe sur la forme des courbes d'adsorption, ou des anomalies sur le début des isothermes, une interprétation pourrait éventuellement en être donnée par l'influence des termes précédents.

La succession des étapes  $E_1$ ,  $E_2$  et (i) proposée est en concordance avec de nombreux résultats expérimentaux, notamment le blocage des sites d'adsorption contenus dans les cavités pour un faible pourcentage d'eau adsorbée de l'ordre de 2 % (48, 21).

## 2. EQUATIONS DEDUITES DES CONDITIONS DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME

Superposant les équilibres  $E_1$ ,  $E_2$  et (i), nous obtenons :



La condition d'équilibre s'écrit :

$$d\mu[A] + d\mu_{\ll i \gg} = d\mu_{\ll i + 1 \gg}$$

Si  $N_j$  est le nombre de cavités contenant  $j$  molécules, nous pouvons écrire :

$$d\mu_{\ll i \gg} = - \bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP_A + \left( - \frac{\partial \mu_{\ll i \gg}}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_j} dN_i$$

$$d\mu[A] = - S_A dT + V_A dP_A$$

D'où la condition d'équilibre :

$$0 = (-S_A - \bar{S}_i + \bar{S}_{i+1}) dT + (V_A + \bar{V}_i - \bar{V}_{i+1}) dP_A + \left( \frac{\partial \mu_{<i>}}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_j} dN_i - \left( \frac{\partial \mu_{<i+1>}}{\partial N_{i+1}} \right)_{P, T, N_j} dN_{i+1} \quad (R)$$

En annulant successivement les termes  $dT$ ,  $dP_A$ ,  $dN$  on obtient les équations d'équilibre dans les conditions isothermes, isolares et isostères.

## 2.1. Conditions isothermes

Nous faisons  $dT = 0$  dans la relation (R)

$$(V_A + \bar{V}_i - \bar{V}_{i+1}) dP_A + \left( \frac{\partial \mu_{<i>}}{\partial N_i} \right) dN_i - \left( \frac{\partial \mu_{<i+1>}}{\partial N_{i+1}} \right) dN_{i+1} = 0$$

La solution de cavité a un comportement idéal, nous pouvons donc mettre les potentiels chimiques des éléments de structure  $<i>$  sous la forme suivante :

$$\mu_{<i>} = \mu_{<i>}^{\circ} + k T \ln \frac{N_i}{N_c}$$

La signification physique de  $\mu_{<i>}^{\circ}$  sera précisée ultérieurement. On peut négliger le terme  $\bar{V}_{i+1} - \bar{V}_i$  qui représente le volume d'une molécule A adsorbée, devant  $V_A = \frac{KT}{P_A}$

On en déduit :

$$kT d \ln P_A = kT d \ln \frac{N_{i+1}}{N_i} \Rightarrow d \ln P_A = d \ln \frac{N_{i+1}}{N_i}$$

On en déduit la relation :

$$N_{i+1} = N_i C_i P_A$$

### Remarque

Cette relation peut être obtenue directement en appliquant la loi d'action de masse à l'équilibre  $[A] + <i> \rightleftharpoons <i+1>$ , dont la constante est  $C_i$ .

Par récurrence, nous obtenons :

$$N_i = N_0 P_A^i \prod_{\alpha=0}^{i-1} C_\alpha$$

La constante  $\prod_{\alpha=0}^{i-1} C_\alpha$ , produit des diverses constantes d'équilibre représente donc la constante de l'équilibre global  $i[A] + \ll o \gg \rightleftharpoons \ll i \gg$  elle dépend donc de  $i$  et de la température ; nous l'appellerons  $K_i^A$ .

$$\prod_{\alpha=0}^{i-1} C_\alpha = K_i^A$$

$$K_i^A = \exp - \left( \frac{\mu_{\ll i \gg}^o - \mu_{\ll o \gg}^o - i \mu_{[A]}^o}{kT} \right) \quad (R1)$$

On peut donc écrire :

$$N_i = N_0 K_i^A P_A^i$$

D'autre part, l'invariance du nombre de cavités conduit à la relation suivante :

$$N_0 + \sum_{i=1}^{n_A} N_i = N_c$$

D'où l'expression de  $N_i$  :

$$N_i = N_c \frac{K_i^A P_A^i}{1 + \sum_{i=1}^{n_A} K_i^A P_A^i} \quad (R2)$$

Cette relation exprime la loi de distribution des cavités en fonction de leur taux de remplissage.

Afin de préciser cette loi, il nous faut expliciter la constante  $K_i^A$  en fonction de  $i$  et de la température, ce qui nécessite de préciser la nature de la phase adsorbée.

### 2.1.1. Adsorption localisée

#### 2.1.1.1 Modèle sans interaction

##### a) Loi de répartition

##### Interprétation de $\mu_{<i>}^{\circ}$

$\mu_{<i>}^{\circ}$  représente le potentiel chimique de l'état de référence d'une cavité  $<i>$  ; c'est un état hypothétique où toutes les cavités seraient identiques et contiendraient chacune  $i$  molécules.

L'élément  $<i>$  serait alors pur dans sa phase d'où la notation  $<i>$ .

##### Calcul de $\mu_{<i>}^{\circ}$

Dans cet état de référence, l'enthalpie libre de la phase adsorbée s'écrit :

$$G = N_C \mu_{<i>}^{\circ}$$

L'adsorption a été supposée localisée ; nous utiliserons les notations suivantes :

$\{A\}_A$  : un site occupé par une molécule

$\{ \}_A$  : un site libre

En nous référant à la deuxième partition (solution des éléments  $\{A\}_A$  et  $\{ \}_A$ ) introduits au début de ce chapitre, on peut exprimer l'enthalpie libre de la phase adsorbée dans l'état de référence par la relation :

$$G = N_C i \mu_{\{A\}_A} + N_C (n_A - i) \mu_{\{ \}_A}$$

D'où l'égalité :

$$\mu_{<i>}^{\circ} = i \mu_{\{A\}_A} + (n_A - i) \mu_{\{ \}_A}$$

Cette égalité traduit le fait que dans l'état de référence, la cavité  $<i>$  peut être assimilée à une solution quasi-chimique des éléments  $\{A\}_A$  et  $\{ \}_A$ .

$$\mu_{<i>}^{\circ} = h_i^{\circ} - T s_i^{\circ}$$

$h_i^{\circ}$  : enthalpie de référence de la cavité  $<i>$

$s_i^{\circ}$  : entropie de référence de la cavité  $<i>$

L'enthalpie de référence peut toujours s'écrire :

$$h_i^{\circ} = i \bar{h}_{\{A\}_A} + (n_A - i) \bar{h}_{\{ \}_A}$$

dans cette expression  $\bar{h}_{\{ \}_A}$  et  $\bar{h}_{\{A\}_A}$  désignent respectivement les enthalpies moléculaires partielles des éléments de structure correspondants.

De même, nous avons :

$$s_i^{\circ} = i \bar{s}_{\{A\}_A} + (n_A - i) \bar{s}_{\{ \}_A}$$

L'adsorption s'effectuant sans interactions, nous supposerons idéale la solution ( $\{A\}_A$ ,  $\{ \}_A$ )

On en déduit avec des notations évidentes :

$$\bar{h}_{\{A\}_A} = h_{\{A\}_A}^{\circ} \quad \bar{h}_{\{ \}_A} = h_{\{ \}_A}^{\circ}$$

$$h_i^{\circ} = i h_{\{A\}_A}^{\circ} + (n_A - i) h_{\{ \}_A}^{\circ}$$

$$s_i^{\circ} = i s_{\{A\}_A}^{\circ} + (n_A - i) s_{\{ \}_A}^{\circ} + s_i^{\text{mel}}$$

Dans le cas d'une solution idéale, l'entropie de mélange se réduit à l'entropie de configuration :

$$s_i^{\text{mel}} = s_i^{\text{conf}}$$

$$s_i^{\text{mel}} = k \cdot \ln \frac{n_A!}{i!(n_A-i)!}$$

d'où l'expression de  $\mu_{<i>}^{\circ}$  :

$$\mu_{<i>}^{\circ} = i(h_{\{A\}_A}^{\circ} - T s_{\{A\}_A}^{\circ}) + (n_A - i)(h_{\{ \}_A}^{\circ} - T s_{\{ \}_A}^{\circ}) - kT \ln \frac{n_A!}{i!(n_A-i)!}$$

$h_{\{A\}A}^{\circ} - T s_{\{A\}A}^{\circ}$  : potentiel chimique de référence de l'élément  $\{A\}_A$  ; nous l'écrirons  $\mu_{\{A\}A}^{\circ}$  il ne dépend que de la température.

$h_{\{ \}A}^{\circ} - T s_{\{ \}A}^{\circ}$  : potentiel chimique de référence de l'élément  $\{ \}_A$  ; nous l'écrirons  $\mu_{\{ \}A}^{\circ}$ , il ne dépend que de la température T.

$$\mu_{<i>}^{\circ} = i \mu_{\{A\}A}^{\circ} + (n_A - i) \mu_{\{ \}A}^{\circ} - k T \ln \frac{n_A !}{i ! (n_A - i) !}$$

$$\mu_{<0>}^{\circ} = n_A \mu_{\{ \}A}^{\circ}$$

Après substitution de ces expressions dans (R1), on en déduit l'expression de  $k_i^A$  :

$$k_i^A = \frac{n_A}{i ! (n_A - i) !} \exp - i \frac{\mu_{\{A\}A}^{\circ} - \mu_{\{ \}A}^{\circ} - \mu_{[A]}^{\circ}}{kT}$$

Nous poserons  $\Delta G_{A1}^{\circ} = \mu_{\{A\}A}^{\circ} - \mu_{\{ \}A}^{\circ} - \mu_{[A]}^{\circ}$ , quantité indépendante de i.

La loi de répartition déduite de (R2) prend alors la forme suivante :

$$N_i = N_C \frac{\frac{n_A !}{i ! (n_A - i) !} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^{\circ}}{kT}} P_A^i}{1 + \sum_{i=1}^{n_A} \frac{n_A}{i ! (n_A - i) !} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^{\circ}}{kT}} P_A^i}$$

En remarquant l'identité suivante :

$$1 + \sum_{i=1}^{n_A} \frac{n_A}{i ! (n_A - i) !} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^{\circ}}{kT}} P_A^i = \left( 1 + P_A e^{-\frac{\Delta G_{A1}^{\circ}}{kT}} \right)^{n_A}$$

On en déduit la loi de répartition dans le cas d'une adsorption localisée sans interactions :

$$N_i = N_c \frac{n_A!}{i!(n_A-i)!} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}} P_A^i \frac{e^{-\frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}} n_A}{(1 + P_A e^{-\frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}})} \quad (R3)$$

b) Courbes isothermes

Le nombre moyen de molécules fixées dans les  $N_c$  cavités est facilement calculable :

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} i N_i}{\sum_{i=0}^{n_A} N_i} \quad \text{soit} \quad \bar{n}_A = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} i N_i}{N_c}$$

l'expression de l'isotherme est alors la suivante :

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} i \frac{n_A!}{i!(n_A-i)!} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}} P_A^i}{(1 + P_A e^{-\frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}}) n_A}$$

Compte tenu de l'identité suivante :

$$\sum_{i=1}^{n_A} i \frac{n_A!}{i!(n_A-i)!} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}} P_A^i = n_A e^{-\frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}} P_A (1 + P_A e^{-\frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}})^{n_A-1}$$

l'équation de l'isotherme devient :

$$\bar{n}_A = \frac{n_A e^{-\frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}} P_A}{1 + e^{-\frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}} P_A}$$

C'est l'isotherme de LANGMUIR à laquelle correspond, dans le cas des zéolithes, la loi de répartition précédente (R3).

### 2.1.1.2. Modèle avec interactions

#### a) Lois de répartition

L'expression analytique du potentiel chimique de référence  $\mu_{<i>}^{\circ}$  et donc celle de  $k_i^A$  dépendra de la nature des interactions entre molécules adsorbées.

De nombreux modèles sont possibles, tenant compte, par exemple, de configurations énergétiques plus probables que d'autres. Nous prendrons un modèle de répartition au hasard avec interactions faibles entre les particules devant l'énergie thermique, c'est-à-dire une solution strictement régulière (l'entropie de mélange est identique à celle d'une solution idéale). L'écart à l'idéalité provient alors du seul terme enthalpique :

$$h_i^{\circ} = i h_{\{A\}_A}^{\circ} + (n_A - i) h_{\{ \}_A}^{\circ} + h_i^{\text{mel}}$$

avec :

$$h_i^{\text{mel}} = W_A i \frac{(n_A - i)}{n_A}$$

$W_A$  : énergie d'échange de deux éléments de la solution.

Le terme entropique  $s_i^{\circ}$  garde la même valeur que lors du calcul de l'adsorption localisée sans interaction  $i$

$$s_i^{\circ} = i s_{\{A\}_A}^{\circ} + (n_A - i) s_{\{ \}_A}^{\circ} + k \ln \frac{n_A!}{i!(n_A - i)!}$$

l'expression de  $\mu_{<i>}^{\circ}$  peut donc s'écrire :

$$\mu_{<i>}^{\circ} = i \mu_{\{A\}_A}^{\circ} + (n_A - i) \mu_{\{ \}_A}^{\circ} + W_A \frac{i(n_A - i)}{n_A} - kT \ln \frac{n_A!}{i!(n_A - i)!}$$

La relation (R1) permet d'exprimer  $k_i^A$  :

$$k_i^A = \frac{n_A!}{i!(n_A - i)!} \exp - \left( \frac{W_A}{kT} \frac{i(n_A - i)}{n_A} \right) \exp - i \left( \frac{\mu_{\{A\}_A}^{\circ} - \mu_{\{ \}_A}^{\circ} - \mu_{[A]}^{\circ}}{kT} \right)$$



Comme précédemment, posons  $\Delta G_{A1}^{\circ} = \mu_{\{A\}_A}^{\circ} - \mu_{\{ \}_A}^{\circ} - \mu_{[A]}^{\circ}$   
 quantité indépendante de  $i$ , et  $A = \frac{W_A}{kT}$ , la loi de répartition s'écrit :

$$N_i = N_C \frac{\frac{n_A!}{i!(n_A-i)!} e^{-iA(\frac{n_A-i}{n_A})} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^{\circ}}{kT}} P_A^i}{1 + \sum \frac{n_A!}{i!(n_A-i)!} e^{-iA(\frac{n_A-i}{n_A})} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^{\circ}}{kT}} P_A^i}$$

b) *Courbes isothermes*

Elles se déduisent simplement de la relation  $\bar{n}_A = \frac{\sum i N_i}{N_C}$

$$\bar{n}_A = \frac{\sum i \frac{n_A!}{i!(n_A-i)!} e^{-iA(\frac{n_A-i}{n_A})} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^{\circ}}{kT}} P_A^i}{1 + \sum \frac{n_A!}{i!(n_A-i)!} e^{-iA(\frac{n_A-i}{n_A})} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^{\circ}}{kT}} P_A^i}$$

Des graphes d'isothermes théoriques seront présentées plus loin.

### 2.1.2. Adsorption délocalisée

#### 2.1.2.1. *Modèles sans interactions*

Une cavité  $\langle i \rangle$  comprend  $i$  molécules A n'occupant aucune place définie, nous les noterons  $\{A\}$ .

$$\mu_{\langle i \rangle}^{\circ} = i \mu_{\{A\}}^{(i)}$$

Avec :  $\mu_{\{A\}}^{(i)} = \mu_{\{A\}}^{\circ}(T) + kT \ln \Pi$

$\Pi$  est le terme de pression de la phase adsorbée. Il peut correspondre à une pression de surface ou une pression de volume suivant le nombre de degrés de liberté de translation de la phase adsorbée.

Adoptons pour celle-ci une équation d'état de type VOLMER

$$\Pi(V_c - ia) = i k T$$

où  $a$  est le covolume d'une molécule adsorbée, cette expression nous permet d'évaluer  $\Pi$  et conduit à :

$$\mu_{\{A\}}^{(i)} = \mu_{\{A\}}^{\circ} + k T \ln \left( i \frac{kT}{V_c - ia} \right)$$

En posant  $\Delta G_{Ad}^{\circ} = \mu_{\{A\}}^{\circ} - \mu_A^{\circ}$  quantité indépendante de  $i$ , à partir de (R1), nous pouvons écrire :

$$K_j^A = \left( \frac{V_c}{kT} \right)^i \frac{(1 - i \frac{a}{V_c})^i}{i^i} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^{\circ}}{kT}}$$

En reportant cette valeur dans (R2), nous obtenons la loi de répartition suivante :

$$N_i = N_c \frac{\left( \frac{V_c}{kT} \right)^i \frac{(1 - i \frac{a}{V_c})^i}{i^i} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^{\circ}}{kT}} P_A^i}{1 + \sum_{i=1}^{n_A} \left( \frac{V_c}{kT} \right)^i \frac{(1 - i \frac{a}{V_c})^i}{i^i} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^{\circ}}{kT}} P_A^i}$$

#### b) Courbes isothermes

Elles s'obtiennent de façon identique aux précédentes

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} \frac{i}{i^i} \left( \frac{V_c}{kT} \right)^i (1 - i \frac{a}{V_c})^i e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^{\circ}}{kT}} P_A^i}{1 + \sum_{i=1}^{n_A} \frac{\left( \frac{V_c}{kT} \right)^i}{i^i} (1 - i \frac{a}{V_c})^i e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^{\circ}}{kT}} P_A^i}$$

## 2.1.2.2. Modèle avec interactions

Nous pouvons, pour tenir compte des interactions en phase adsorbée, introduire un terme de pression interne dans l'équation d'état précédente ; un développement statistique montre que cette équation correspond à un modèle en sphère rigide avec un potentiel d'interaction moléculaire de SUTHERLAND.

$$\left(\Pi + \frac{i^2 f}{V_c^2}\right)(V_c - ia) = i k T$$

$$\Pi = i \frac{kT}{V_c - ia} - \frac{i^2 f}{V_c^2}$$

(R1) permet de déterminer  $K_i^A$  :

$$K_i^A = \frac{V_c^i \left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)^i}{i^i \left[ kT - \frac{f_i}{V_c} + fa \left(\frac{i}{V_c}\right)^2 \right]^i} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^\circ}{kT}}$$

soit après transformation :

$$K_i^A = \frac{1}{i^i} \left(\frac{V_c}{kT}\right)^i \frac{\left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)^i}{\left[1 - \frac{f_i}{kTV_c} \left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)\right]^i} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^\circ}{kT}}$$

d'où l'expression pour la loi de répartition :

$$\frac{N_i}{N_c} = \frac{\frac{1}{i^i} \left(\frac{V_c}{kT}\right)^i \frac{\left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)^i}{\left[1 - \frac{f_i}{kTV_c} \left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)\right]^i} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^\circ}{kT}} p_A^i}{1 + \sum_i \left(\frac{V_c}{kT}\right)^i \frac{1}{i^i} \frac{\left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)^i}{\left[1 - \frac{f_i}{kTV_c} \left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)\right]^i} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^\circ}{kT}} p_A^i}$$

On peut modifier la forme de cette équation dans l'hypothèse où la relation  $\frac{f_i}{kTV_c} \ll 1$  est vérifiée.

On peut en effet écrire :

$$\left[1 - \frac{fi}{kTV_c} \left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)\right]^i \simeq 1 - \frac{fi^2}{kTV_c} \left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)$$

$$\ln\left[1 - \frac{fi^2}{kTV_c} \left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)\right] \simeq - \frac{fi^2}{kTV_c} \left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)$$

d'où la nouvelle expression :

$$\left[1 - \frac{fi}{kTV_c} \left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)\right]^i \simeq \exp - \frac{fi^2}{kTV_c} \left(1 - i \frac{a}{V_c}\right)$$

La loi de répartition s'écrira dans ces conditions :

$$\frac{N_i}{N_c} = \frac{\left(\frac{V_c}{kT}\right)^i \frac{(1 - i \frac{a}{V_c})^i}{i^i} e^{-\frac{i^2 f}{kTV_c} (1 - i \frac{a}{V_c})} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^0}{kT}} p_A^i}{1 + \sum_i \left(\frac{V_c}{kT}\right)^i \frac{(1 - i \frac{a}{V_c})^i}{i^i} e^{-\frac{i^2 f}{kTV_c} (1 - i \frac{a}{V_c})} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^0}{kT}} p_A^i}$$

b) Courbes isothermes

Elles se déduisent de la relation  $\bar{n}_A = \frac{\sum i N_i}{N_c}$

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} \frac{i}{i^i} \left(\frac{V_c}{kT}\right)^i \frac{(1 - i \frac{a}{V_c})^i}{[1 - \frac{fi}{kTV_c} (1 - i \frac{a}{V_c})]^i} e^{-\frac{i^2 f}{kTV_c} (1 - i \frac{a}{V_c})} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^0}{kT}} p_A^i}{1 + \sum_{i=1}^{n_A} \frac{1}{i^i} \left(\frac{V_c}{kT}\right)^i \frac{(1 - i \frac{a}{V_c})^i}{[1 - \frac{fi}{kTV_c} (1 - i \frac{a}{V_c})]^i} e^{-\frac{i^2 f}{kTV_c} (1 - i \frac{a}{V_c})} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^0}{kT}} p_A^i}$$

Avec les mêmes approximations que précédemment, on obtiendrait l'expression simplifiée de l'isotherme.

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} \frac{i \left(\frac{V_c}{kT}\right)^i (1 - i \frac{a}{V_c})^i}{i^i} e^{\frac{i^2 f}{kTV_c} (1 - i \frac{a}{V_c})} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^\circ}{kT}} p_A^i}{1 + \sum_{i=1}^{n_A} \left(\frac{V_c}{kT}\right)^i \frac{(1 - i \frac{a}{V_c})^i}{i^i} e^{\frac{i^2 f}{kTV_c} (1 - i \frac{a}{V_c})} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^\circ}{kT}} p_A^i}$$

### Remarque

- L'assimilation de la phase adsorbée à une phase condensée liquide permet de déterminer les coefficients  $a$  et  $f$  à partir des données du liquide pur. (cf. Chapitre V)

- Introduire une équation d'état par la phase adsorbée pose quelques problèmes compte tenu du nombre de molécules sur lesquelles elle porte. C'est ainsi que pour l'adsorption localisée on ne peut introduire en toute rigueur le potentiel chimique  $\mu_{\{A\}A}$  sous sa forme habituelle  $\mu_{\{A\}A} = \mu_{\{A\}A}^\circ + kT \ln x_{\{A\}}$  ainsi que nous l'avons précisé dans une publication (50) ; il faut alors recourir à un modèle statistique.

## 2.2. Conditions isobares ou isostères

### 2.2.1. Courbes isobares

La relation (R) avec  $dP = 0$  nous conduit à :

$$(-S_A - \bar{S}_i + \bar{S}_{i+1}) dT = kT d \ln \frac{N_{i+1}}{N_i}$$

Par récurrence, nous pouvons écrire :

$$(-S_A - \bar{S}_0 + \bar{S}_1) dT = kT d \ln \frac{N_1}{N_0}$$

Soit en sommant membre à membre :

$$(-iS_A + \bar{S}_i - \bar{S}_0) dT = kT d \ln \frac{N_i}{N_0}$$

Posons  $\Delta H_i = T(\bar{S}_i - \bar{S}_0 - iS_A)$

$\Delta H_i$ , quantité qui dépend de  $i$ , peut se calculer comme dans les exemples précédents, les équations des courbes isobares s'écriront avec  $C$  constant (on démontre que  $C = P_A^i$ )

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} i C e^{-\frac{\Delta H_i}{kT}}}{1 + \sum_{i=1}^{n_A} C e^{-\frac{\Delta H_i}{kT}}}$$

### 2.2.2. Courbes isostères

Ces courbes représentatives des fonctions  $P_A = f(T)$  sont obtenues lorsqu'on attribue à  $\bar{n}_A$  une valeur constante. Elles sont caractérisées, pour les deux égalités :

$$(-S_A - S_i + S_{i+1}) dT + (V_A + V_i - V_{i+1}) dP + kT d \ln \frac{N_i}{N_{i+1}} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{n_A} i N_i = \bar{n}_A N_C$$

## 2.3. Influence des différents paramètres sur la forme des isothermes et des lois de répartition -----

### 2.3.1. Isothermes

Remarquons tout d'abord qu'à faible taux de remplissage, l'isotherme d'adsorption localisée s'écrit :

$$\bar{n}_A = n_A e^{-A\left(\frac{n_A-1}{n_A}\right)} e^{-\frac{\Delta G_{A1}^0}{kT}} P_A$$

Cette expression est de la forme  $\bar{n}_A = k_A P_A$  avec

$$k_A = n_A e^{-A\left(\frac{n_A-1}{n_A}\right)} e^{-\frac{\Delta G_{A1}^0}{kT}}$$

$k_A$  représente donc la constante du Henry du système gaz-zéolithe considéré.

Nous étudierons les courbes théoriques et expérimentales en fonction des paramètres  $\Delta G_{A1}^0$ ,  $A$ ,  $n_A$  en faisant varier successivement un de ces paramètres.

### 2.3.1.1. Influence de la nature des interactions

#### 2.3.1.1.1. Modèle localisé

Pour un nombre donné de sites ( $n_A$  constant) nous avons représenté sur la figure 1 deux cas hypothétiques extrêmes d'adsorption sur les zéolithes A. L'un est caractérisé par  $A$  négatif, l'autre  $A$  positif. Le premier cas correspond à des forces d'interactions moléculaires de répulsion et se traduit par une isotherme de forte courbure, le second qui correspond à des forces d'attraction, peut donner naissance pour certaines valeurs de  $k_A$  à un point d'inflexion.

#### 2.3.1.1.2. Modèle délocalisé

La figure 2 représente également deux cas hypothétiques d'adsorption sur la zéolithe 13X. Pour de fortes valeurs de l'énergie d'attraction ( $f$  grand) il peut apparaître un point d'inflexion, lequel semble donc caractéristique, dans les deux modèles adoptés (localisé ou délocalisé), de l'existence d'importantes forces d'attraction en phase adsorbée.

### 2.3.1.2. Influence de la dispersion des sites

Lorsque l'adsorption est localisée, le nombre total de sites contenus par unité de masse de zéolithe est égal à  $n_A N_C$ . En gardant ce nombre, la valeur de  $\Delta G_{A1}^0$  et  $A$  constants on peut alors étudier l'influence de la dispersion des sites sur la forme d'une isotherme.

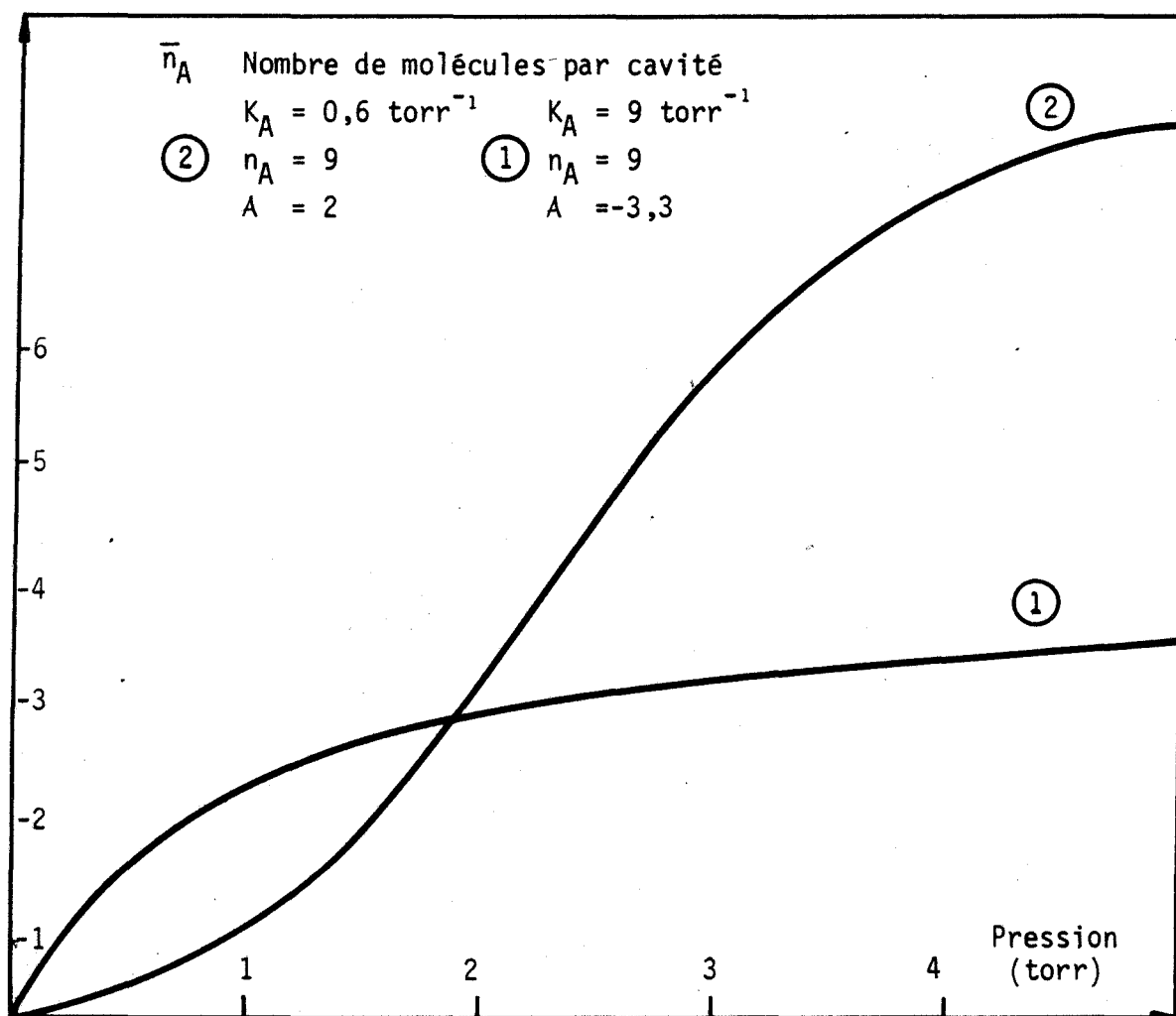


Figure I-1



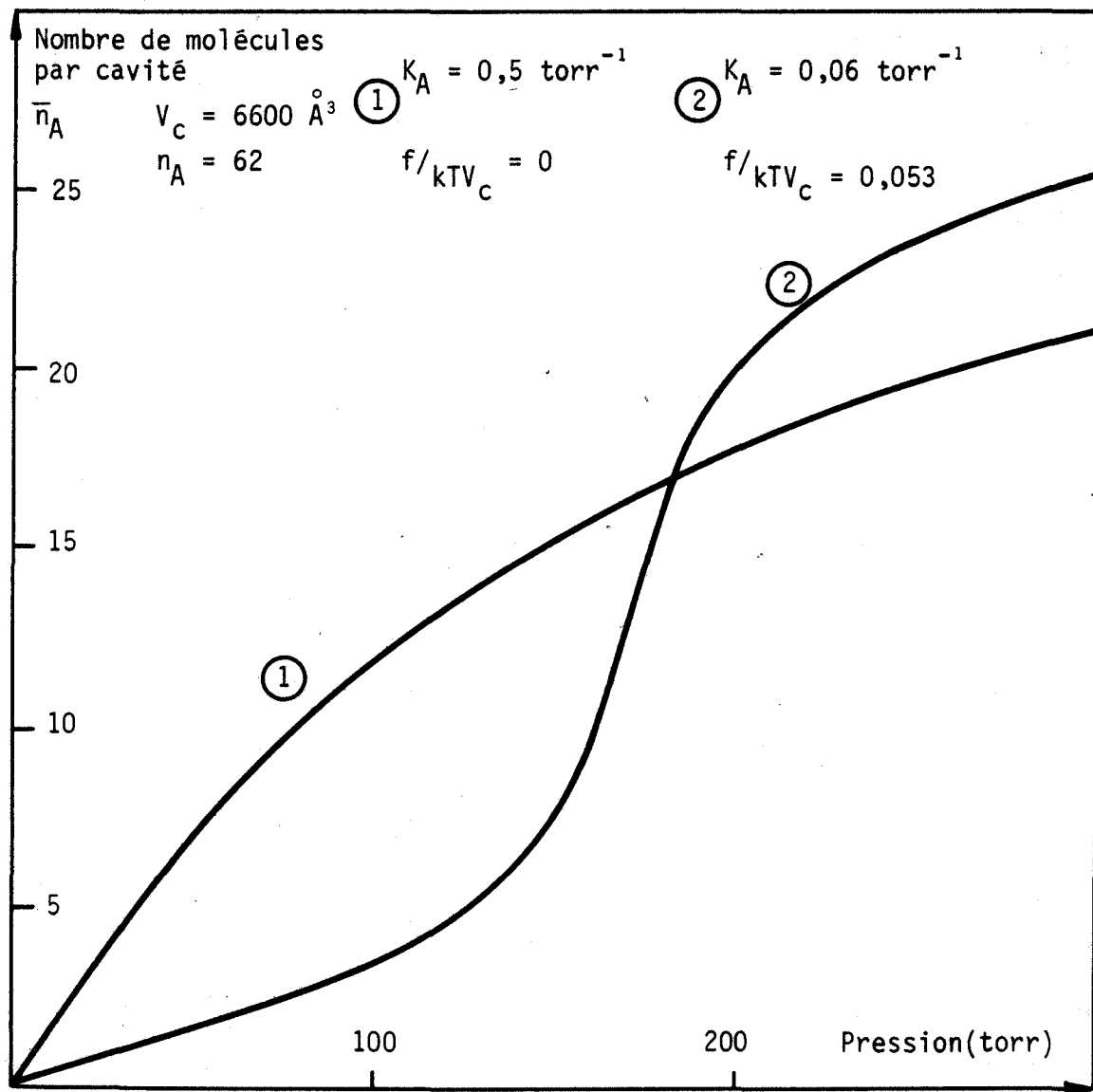


Figure I-2

Nous avons donc tracé (figure 3) l'évolution des isothermes avec le paramètre  $n_\alpha = n_A$  en gardant les conditions de liaison suivantes :

$$n_\alpha N_c = c^{te}$$

$$A = 2$$

$$\frac{\Delta G_A^0}{kT} = 1$$

L'isotherme traduira l'évolution du taux de remplissage  $\theta = \frac{\bar{n}_A}{n_A}$  en fonction de la pression. Les courbes correspondent à  $n_\alpha = 1$ ,  $n_\alpha = 3$ ,  $n_\alpha = 9$ ,  $n_\alpha = 18$

### 2.3.2. Lois de répartition et nature des interactions

Nous avons représenté sur la figure 4 les lois de répartition pour différentes pressions (donc différents remplissages) correspondant à l'isotherme théorique n° 1 de la figure 1 (Adsorption localisée avec répulsions entre molécules adsorbées) les différents paramètres ayant les valeurs suivantes :

$$K_A = 9 \quad n_A = 9 \quad A = -3,3$$

Chaque courbe est peu étalée et possède un seul maximum voisin du remplissage moyen correspondant  $\bar{n}_A$ .

La figure 5 représente les lois de répartition correspondant au cas théorique n° 2 (figure 1) c'est-à-dire lorsqu'il y a attractions entre molécules adsorbées localisées (valeur des paramètres correspondants :  $K_A = 9$   $n_A = 9$   $A = +2$ ). Les courbes obtenues sont fondamentalement différentes des précédentes, elles sont très étalées, le maximum ne correspond plus au remplissage moyen  $\bar{n}_A$  et il apparaît sur certaines un point d'inflexion. Afin de caractériser ces derniers résultats, nous avons tracé sur la figure 6 les lois de répartition obtenues pour les mêmes valeurs des deux paramètres constantes de Henry  $K_A$  et nombre maximal de molécules  $n_A$ , mais avec des attractions plus fortes entre molécules adsorbées,  $A = +3$ . Il apparaît alors deux maximums aux deux extrémités du diagramme (remplissage nul et maximal) le remplissage moyen correspondant à chaque courbe  $\bar{n}_A$  est plutôt

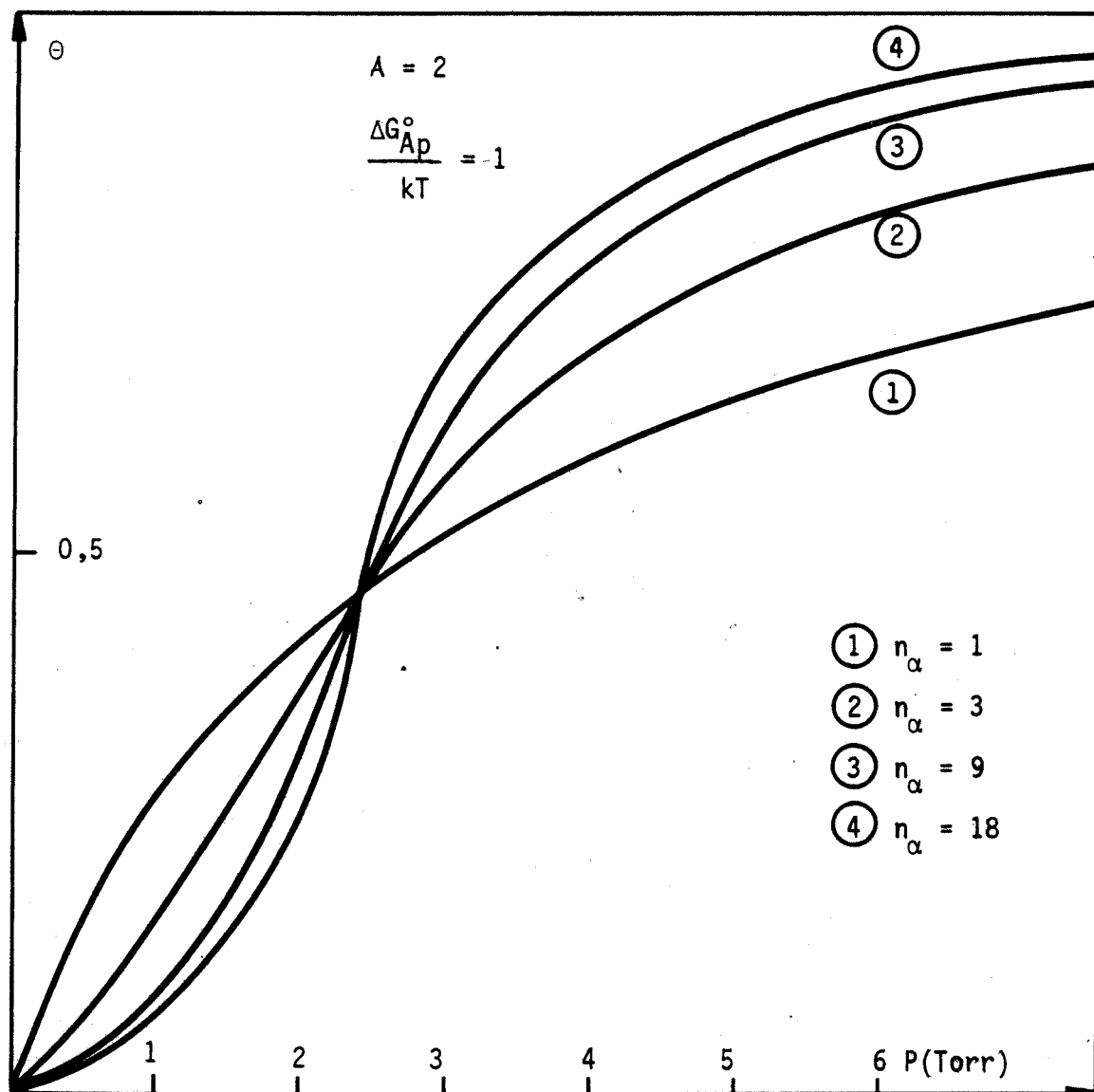


Figure I-3 : Influence de la dispersion des sites

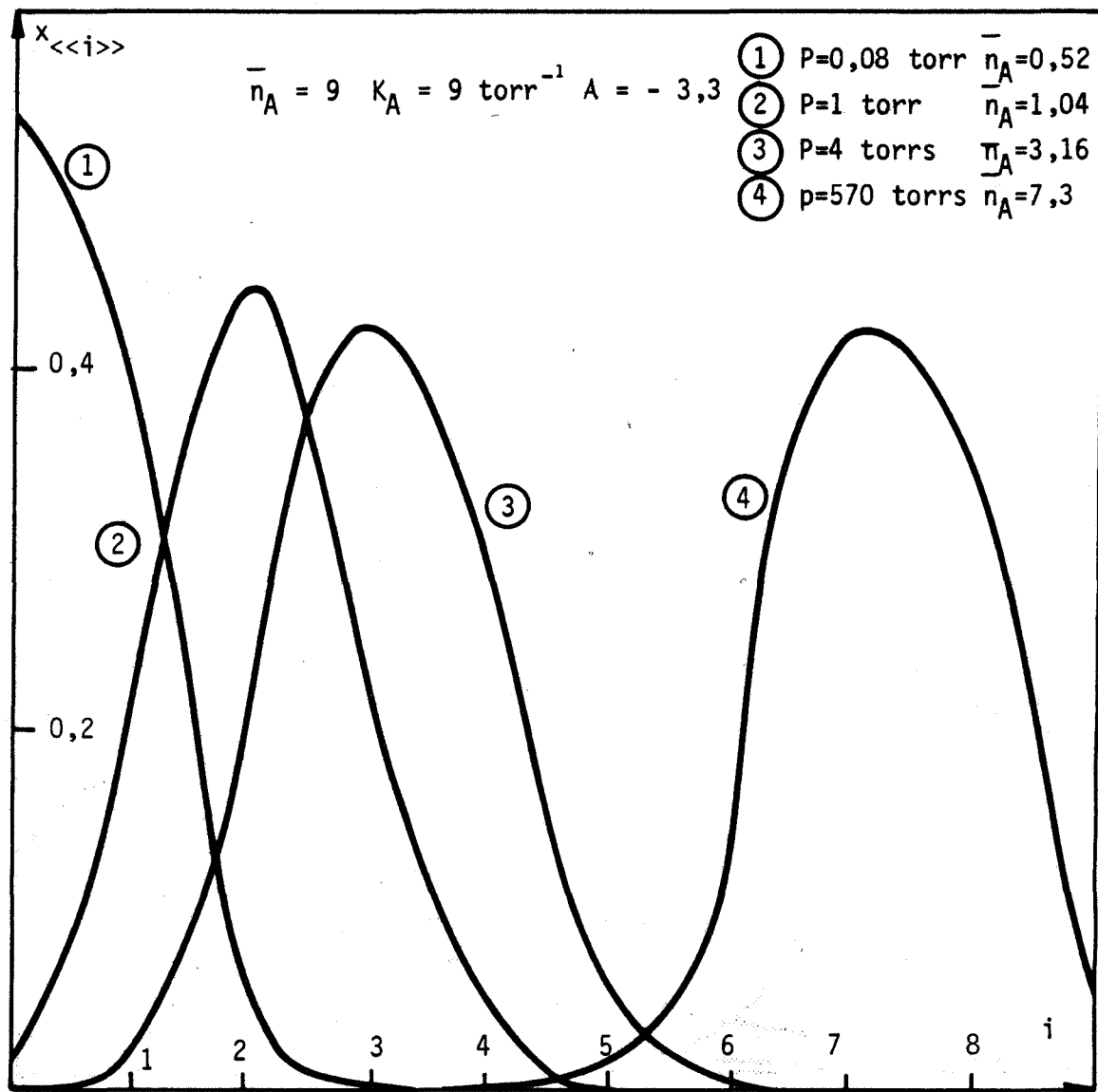
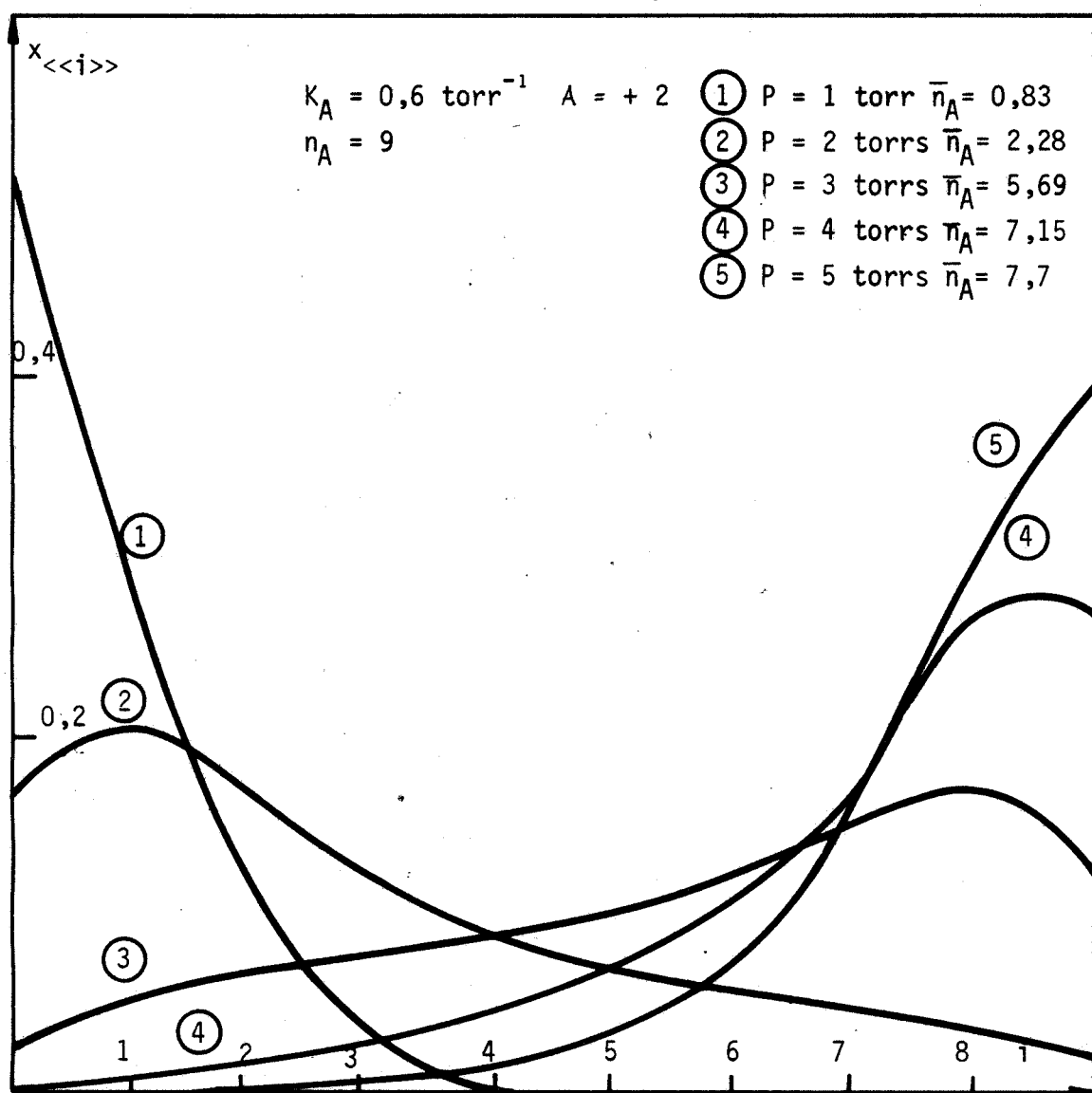


Figure I-4



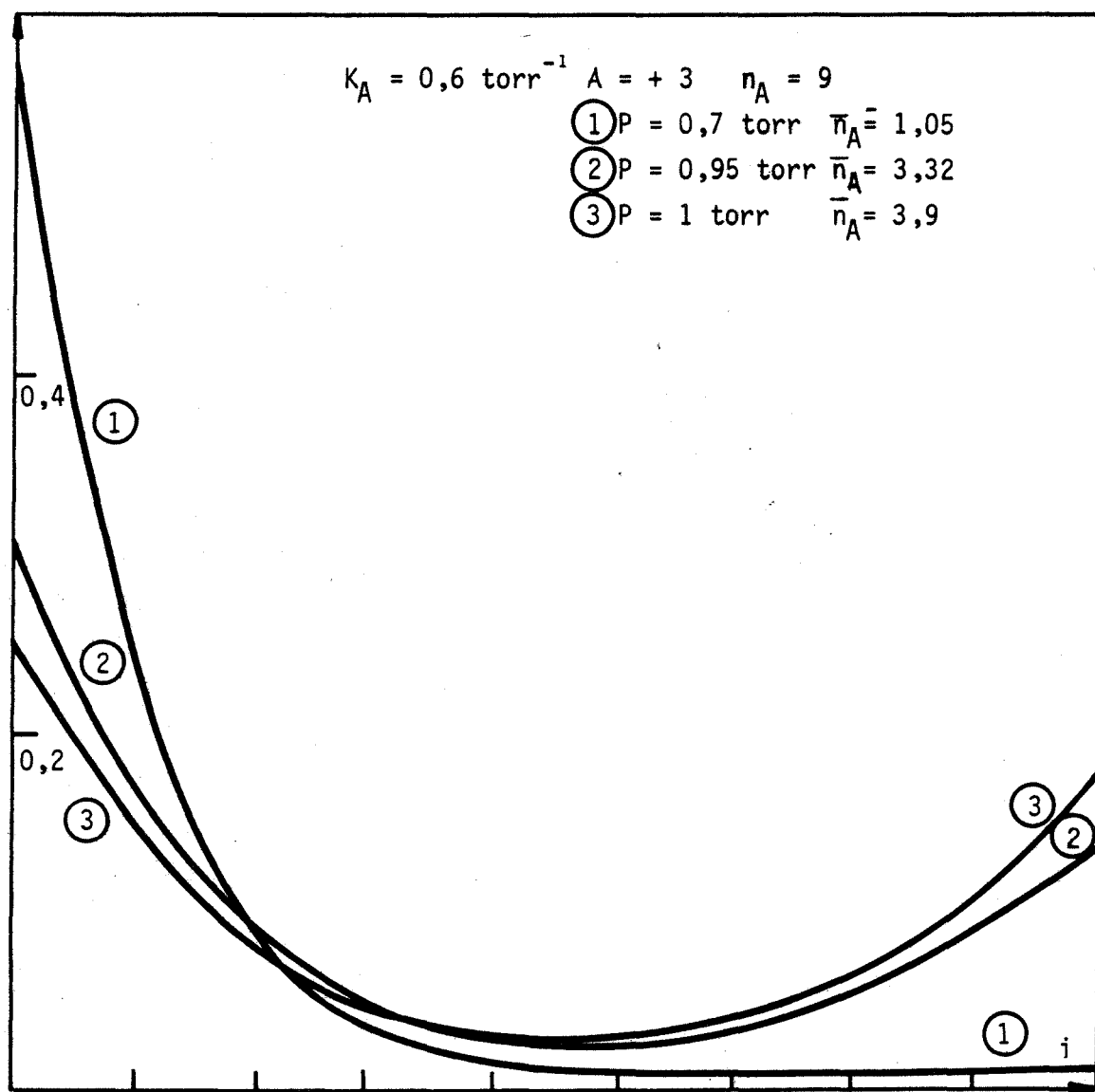


Figure I-6

situé vers le minimum de chacune. Cette loi de répartition avec deux maximums apparaît encore plus nettement sur la figure n° 7 correspondant au cas théorique suivant  $k_A = 0,6$   $n_A = 20$   $A = + 3$

On voit donc que la nature des interactions en phase adsorbée modifie profondément l'allure des lois de répartition, en particulier dans le cas de très fortes attractions entre molécules adsorbées, il peut apparaître un point d'inflexion et même deux maximums sur une courbe de répartition.

L'étude du modèle délocalisé conduirait à des résultats identiques.

### 3. EXTENSION DU MODELE A PLUSIEURS TYPES DE CAVITES

On peut envisager, suivant la nature des cavités adsorbantes, que l'adsorption soit délocalisée dans certains types de cavités et localisée dans d'autres. Chaque type de cavité devra être traité comme une solution en équilibre avec les autres solutions formées par les différentes cavités.

La somme sur  $\alpha$  représentant toutes les molécules localisées, la somme sur  $\beta$  celles délocalisées, l'expression la plus générale d'une isotherme d'adsorption sur une zéolithe prendra alors la forme suivante :

$$\bar{n}_A = \sum_{\alpha} \frac{\frac{N_C^{\alpha}}{\sum_{\alpha} N_C^{\alpha} + \sum_{\beta} N_C^{\beta}} \sum_i \frac{n_A^{\alpha}!}{i!(n_A^{\alpha}-i)!} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^{\alpha}}{kT}} p_A^i}{1 + \sum_i \frac{n_A^{\alpha}}{i!(n_A^{\alpha}-i)!} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^{\alpha}}{kT}} p_A^i} + \sum_{\beta} \frac{\frac{N_C^{\beta}}{\sum_{\alpha} N_C^{\alpha} + \sum_{\beta} N_C^{\beta}} \sum_i \frac{i(1-i \frac{a}{V_C})^i}{i^i} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^{\beta}}{kT}} p_A^i}{1 + \sum_i \frac{(1-i \frac{a}{V_C})^i}{i^i} e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^{\beta}}{kT}} p_A^i}$$

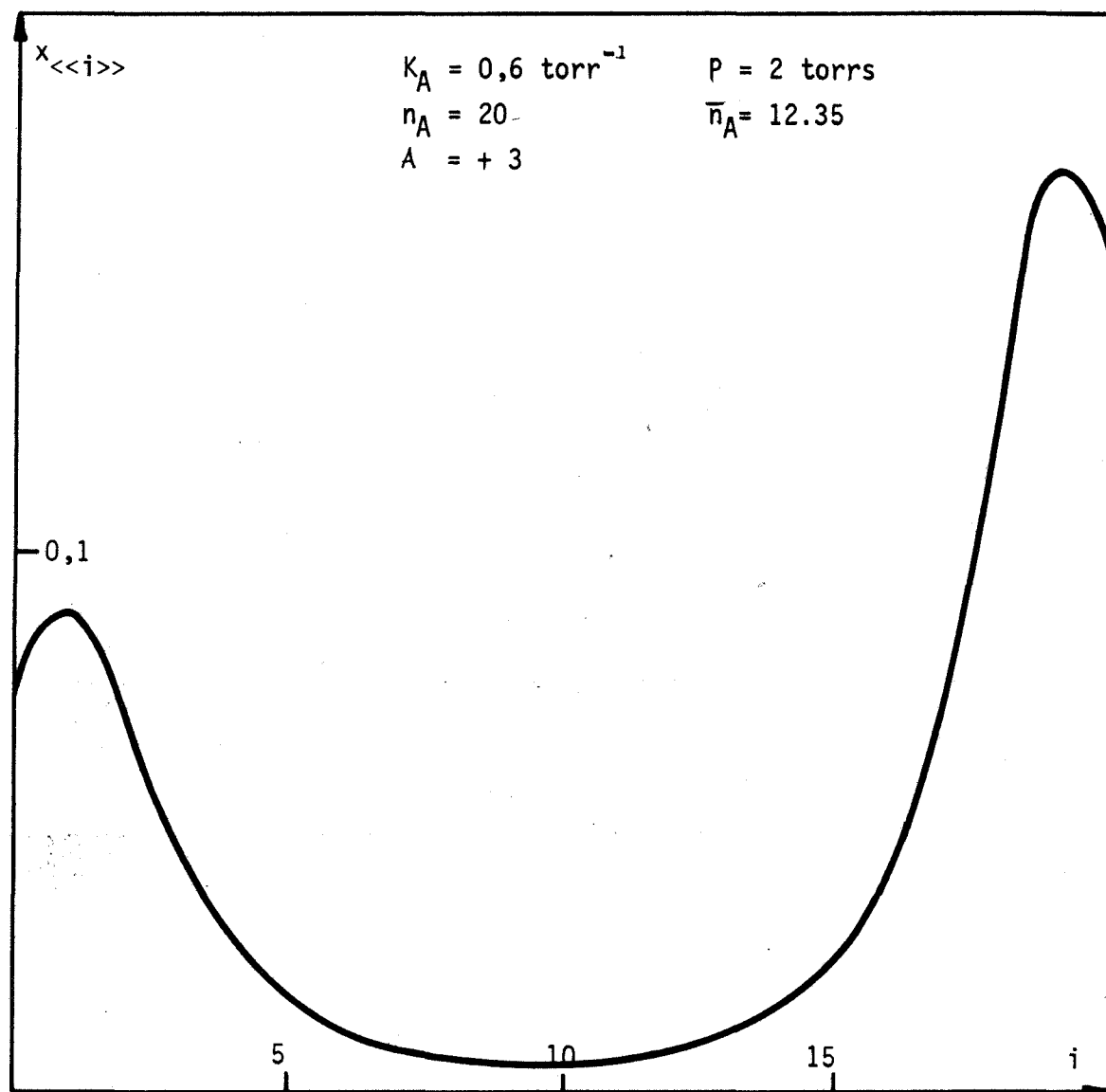


Figure I-7



Les valeurs des différentes constantes détermineront la forme des isothermes et seront susceptibles d'introduire des irrégularités.

Le tableau suivant résume les différents résultats obtenus.

Adsorption d'un gaz pur

<p><b>Adsorption localisée</b> (avec interactions)</p>	$\bar{n}_A = \frac{\sum_i \frac{n_A!}{i!(n_A-i)!} e^{-iA(\frac{n_A-i}{n_A})} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}} p_A^i}{1 + \sum_i \frac{n_A!}{i!(n_A-i)!} e^{-iA(\frac{n_A-i}{n_A})} e^{-i \frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT}} p_A^i}$ $i\beta_A \leq V_c$
<p><b>Adsorption délocalisée</b> (sans interactions)</p>	$\bar{n}_A = \frac{\sum_i \frac{1}{i!} \left(\frac{V_c}{kT}\right)^i \left(1 - \frac{ia}{V_c}\right)^i e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^\circ}{kT}} p_A^i}{1 + \sum_i \frac{1}{i!} \left(\frac{V_c}{kT}\right)^i \left(1 - \frac{ia}{V_c}\right)^i e^{-i \frac{\Delta G_{Ad}^\circ}{kT}} p_A^i}$ $i\beta_A \leq V_c$

## - Chapitre 11 -

## ADSORPTION D'UN MÉLANGE DE DEUX GAZ :

## EXTENSION DU MODÈLE À UN GAZ

1. HYPOTHESES ET FORMULATION (51)

Nous adopterons des hypothèses identiques à celles que nous avons retenues dans le cas du gaz pur, à savoir :

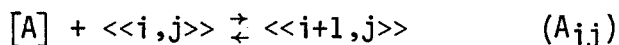
- les molécules des gaz A et B ne peuvent pénétrer qu'au sein d'un type donné de cavités,

- les quantités adsorbées en surface et dans les canaux sont négligeables devant celles intervenant dans les cavités,

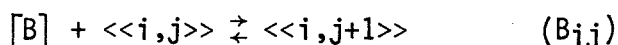
- l'ensemble des cavités se comporte comme une solution de grands éléments de structure notés  $\langle\langle i, j \rangle\rangle$  ; ce symbole désigne une cavité contenant  $i$  molécules A et  $j$  molécules B,

- la solution des grand-éléments est idéale.

Ecrivons directement l'équilibre thermodynamique de fixation d'une molécule gazeuse [A] dans une cavité contenant déjà  $i$  molécules A et  $j$  molécules B.



de même pour une molécule [B] :



$i$  est compris entre 0 et  $n_A$  et  $j$  entre 0 et  $n_B$ .

D'autre part, le volume constant de la cavité  $V_c$  impose la condition de liaison suivante :

$$i\beta_A + j\beta_B \leq V_c \quad \forall i,j$$

$\beta_A$  et  $\beta_B$  représentent les volumes molaires de A et B.

Désignons par  $x_{\langle\langle i,j \rangle\rangle}$  la fraction molaire relative au constituant  $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ ,

$$x_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} = \frac{N_{ij}}{N_c}$$

on peut appliquer la loi d'action de masse à l'équilibre ( $A_{ij}$ ) :

$$x_{\langle\langle i+1,j \rangle\rangle} = x_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} P_A e^{-\frac{\Delta G_{Aij}^\circ}{kT}}$$

$\Delta G_{Aij}^\circ$  : enthalpie libre moléculaire de référence de la réaction ( $A_{ij}$ )

Un raisonnement par récurrence conduit à l'égalité suivante :

$$x_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} = x_{\langle\langle 0,j \rangle\rangle} P_A^i \prod_{x=0}^{i-1} \exp \left( -\frac{\Delta G_{A_{xj}}^\circ}{kT} \right) \quad (S1)$$

La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre ( $B_{ij}$ ) donne :

$$x_{\langle\langle i,j+1 \rangle\rangle} = x_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} P_B e^{-\left( \frac{\Delta G_{B_{ij}}^\circ}{kT} \right)}$$

$\Delta G_{B_{ij}}^\circ$  : enthalpie libre moléculaire de référence de la réaction ( $B_{ij}$ )

Par récurrence, nous obtenons :

$$x_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} = x_{\langle\langle i,0 \rangle\rangle} P_B^j \prod_{y=0}^{j-1} \exp \left( -\frac{\Delta G_{B_{iy}}^\circ}{kT} \right)$$

La quantité  $x_{<<0,j>>}$  se déduit de l'expression précédente en faisant  $i=0$

$$x_{<<0,j>>} = x_{<<0,0>>} p_B^j \prod_{y=0}^{j-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_{B_{0y}}^0}{kT}\right)$$

Reportons cette valeur dans l'expression (S1) :

$$x_{<<i,j>>} = x_{<<0,0>>} p_B^j p_A^i \prod_{x=0}^{i-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_{A_{xj}}^0}{kT}\right) \prod_{y=0}^{j-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_{B_{0y}}^0}{kT}\right)$$

nous poserons :

$$K_{ij}^A = \prod_{x=0}^{i-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_{A_{xj}}^0}{kT}\right) \quad \text{et} \quad K_{oj}^B = \prod_{y=0}^{j-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_{B_{0y}}^0}{kT}\right)$$

On peut écrire d'autre part :

$$x_{<<0,0>>} + \sum_i \sum_j x_{<<i,j>>} = 1 \quad \begin{array}{l} i \beta_A + j \beta_B \leq V_c \\ i+j \geq 1 \end{array}$$

la somme double est effectuée pour toutes les valeurs de  $i$  et  $j$  compatibles avec le volume de la cavité.

L'expression générale de la loi de répartition s'écrit donc :

$$\frac{N_{ij}}{N_c} = \frac{K_{ij}^A K_{oj}^B p_A^i p_B^j}{1 + \sum_i \sum_j K_{ij}^A K_{oj}^B p_A^i p_B^j}$$

$$i+j \geq 1 \quad i \beta_A + j \beta_B \leq V_c$$

(S2)

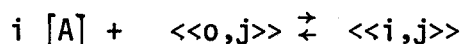
Afin de déterminer les formes mathématiques de  $K_{ij}^A$  et  $K_{oj}^B$  en fonction de  $i$  et  $T$ , il est nécessaire de préciser la nature de la phase adsorbée dans les cavités.

## 2. ADSORPTION LOCALISEE POUR CHACUN DES DEUX GAZ

### 2.1. Modèle sans interactions

#### 2.1.1. Lois de répartition

La constante  $K_{ij}^A = \prod_{x=0}^{i=1} \exp(-\frac{\Delta G_{Axj}^{\circ}}{kT})$  est caractéristique de l'équilibre global suivant :



elle peut donc s'écrire :

$$K_{ij}^A = \exp - \left( \frac{\mu_{\ll i, j \gg}^{\circ} - \mu_{\ll o, j \gg}^{\circ} - i \mu_{[A]}^{\circ}}{kT} \right) \quad (53)$$

$\mu_{\ll i, j \gg}^{\circ}$  : enthalpie libre de référence d'une cavité lorsque celles-ci sont toutes dans le même état hypothétique  $\ll i, j \gg$ .

En utilisant des notations analogues à celles du chapitre précédent, nous écrirons :

$$\mu_{\ll i, j \gg}^{\circ} = h_{ij}^{\circ} - T s_{ij}^{\circ}$$

Nous considérerons d'autre part que les molécules se répartissent sur des sites précis de la cavité.

Lorsqu'une cavité est saturée en molécules A, elle contient  $n_A$  molécules localisées  $\{A\}_A$ , inversement si elle est saturée en molécules B, elle contient  $n_B$  molécules localisées  $\{B\}_B$ .

Les  $n_A$  sites  $\{ \}_A$  sont équivalents en volume aux  $n_B$  sites  $\{ \}_B$  ce qui se traduit par l'égalité  $n_A \beta_A = n_B \beta_B$

Supposons que les sites soient répartis de façon régulière dans le volume  $V_C$  : le calcul du nombre de configurations possibles pour les molécules adsorbées peut se faire comme suit :

B représentant les plus grosses molécules, le nombre de façons de les répartir est :

$$C_{nB}^j = \frac{n_B!}{j!(n_B-j)!}$$

Il reste alors un nombre  $E$  de sites pour  $\{A\}_A$  égal à :

$$E = \left( \frac{V_C - j\beta_B}{\beta_A} \right)$$

$E$  désignant entier le plus proche de ce nombre. Le volume disponible restant  $V_C - i\beta_A - j\beta_B$  sera exprimé de la façon suivante :

- si  $i$  varie,  $j$  restant constant, le volume disponible sera exprimé avec des éléments de structure  $\{ \}_A$
- si  $j$  varie,  $i$  restant constant, on exprimera le volume disponible au moyen des éléments de structure  $\{ \}_B$

L'adsorption étant supposée sans interactions, nous pouvons écrire, lorsque  $j$  reste constant et  $i$  varie :

$$h_{ij}^{\circ} = i h_{\{A\}_A}^{\circ} + j h_{\{B\}_B}^{\circ} + (E - i) h_{\{ \}_A}^{\circ}$$

$$s_{ij}^{\circ} = i s_{\{A\}_A}^{\circ} + j s_{\{B\}_B}^{\circ} + k \ln C_{nB}^i C_E^i$$

En remarquant que l'on peut écrire les égalités suivantes :

$$h_{\{A\}_A}^{\circ} - T s_{\{A\}_A}^{\circ} = \mu_{\{A\}_A}^{\circ}$$

$$h_{\{B\}_B}^{\circ} - T s_{\{B\}_B}^{\circ} = \mu_{\{B\}_B}^{\circ}$$

$$h_{\{ \}_A}^{\circ} - T s_{\{ \}_A}^{\circ} = \mu_{\{ \}_A}^{\circ}$$

il vient :

$$\mu_{<i,j>}^{\circ} = i \mu_{\{A\}_A}^{\circ} + j \mu_{\{B\}_B}^{\circ} + (E-i) \mu_{\{ \}_A}^{\circ} - kT \ln C_{nB}^i C_E^i$$

$$\mu_{<0,i>}^{\circ} = j \mu_{\{B\}_B}^{\circ} + E \mu_{\{A\}_A}^{\circ} - kT \ln C_{n_B}^i$$

En reportant dans (S3) on obtient :

$$K_{ij}^A = C_E^i \exp - i \left( \frac{\mu_{\{A\}_A}^{\circ} - \mu_{\{ \}_A}^{\circ} - \mu_{[A]}^{\circ}}{kT} \right)$$

La quantité  $\mu_{\{A\}_A}^{\circ} - \mu_{\{ \}_A}^{\circ} - \mu_{[A]}^{\circ}$  indépendante de  $i$  a été posée égale à  $\Delta G_{A1}^{\circ}$  pour le gaz pur :

$$K_{ij}^A = C_E^i \exp - i \left( \frac{\Delta G_{A1}^{\circ}}{kT} \right)$$

Le même raisonnement conduit à l'expression de  $K_{oj}^B$

$$K_{oj}^B = \exp - \left( \frac{\mu_{<0,j>}^{\circ} - \mu_{<0,o>}^{\circ} - j \mu_{[B]}^{\circ}}{kT} \right)$$

Le calcul de  $\mu_{<0,j>}^{\circ}$  est identique à celui effectué pour le gaz pur puisque l'on peut écrire :  $\mu_{<0,j>}^{\circ} = \mu_{<j>}^{\circ}$

$$\mu_{<0,j>}^{\circ} = j \mu_{\{B\}_B}^{\circ} + (n_B - j) \mu_{\{ \}_B}^{\circ} - kT \ln C_{n_B}^j$$

$$\mu_{<0,o>}^{\circ} = n_B \mu_{\{ \}_B}^{\circ}$$

d'où l'expression de  $K_{oj}^B$  :

$$K_{oj}^B = C_{N_B}^j \exp - j \left( \frac{\Delta G_{B1}^{\circ}}{kT} \right)$$

avec :

$$\Delta G_{B1}^{\circ} = \mu_{\{B\}_B}^{\circ} - \mu_{\{ \}_B}^{\circ} - \mu_{[B]}^{\circ}$$

Cette quantité identique à celle calculée pour le gaz pur est indépendante de  $i$  et ne dépend, en première approximation, que de la température  $T$ .

On peut donc, à partir de (S1) écrire la loi de répartition des cavités en fonction de leur taux de remplissage pour une adsorption localisée d'un mélange binaire :

$$\frac{N_{ij}}{N_C} = \frac{\frac{n_B!}{j!(n_B-j)!} \frac{E!}{i!(E-i)!} e^{-\left(\frac{i\Delta G_{A1}^\circ}{kT} + \frac{j\Delta G_{A1}^\circ}{kT}\right)} p_A^i p_B^j}{1 + \sum_i \sum_j \frac{n_B!}{j!(n_B-j)!} \frac{E!}{i!(E-i)!} e^{-\left(\frac{i\Delta G_{A1}^\circ}{kT} + \frac{j\Delta G_{A1}^\circ}{kT}\right)} p_A^i p_B^j}$$

$$i + j \geq 1 \quad \text{et} \quad E = E \left( \frac{V_C - j\beta_B}{\beta_A} \right)$$

$$i\beta_A + j\beta_B \leq V_C$$

### 2.1.2. Courbes isothermes

Elles s'obtiennent en effectuant les deux sommes suivantes :

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_i \sum_j i N_{ij}}{N_C}$$

$$\bar{n}_B = \frac{\sum_i \sum_j j N_{ij}}{N_C}$$

Elles peuvent se déduire à priori des isothermes d'adsorption des gaz purs qui donnent accès aux valeurs de  $\Delta G_{A1}^\circ$  et  $\Delta G_{B1}^\circ$

## 2.2. Modèle avec interactions

### 2.2.1. Lois de répartition

Le calcul de  $K_{oj}^B$  ne pose pas de problèmes particuliers, si on a adopté une représentation des interactions par une solution strictement régulière pour le gaz pur [B] nous en déduisons :

$$K_{oj}^B = \frac{n_B!}{j!(n_B-j)!} e^{-\frac{Bj(n_B-j)}{n_B}} e^{-j \frac{\Delta G_{B1}^\circ}{kT}}$$



Nous avons toujours  $\mu_{<i,j>}^{\circ} = h_{ij}^{\circ} - T s_{ij}^{\circ}$

Dans l'expression  $h_{ij}^{\circ}$  s'introduira un terme de mélange représentatif des interactions en phase adsorbée :

$$h_{ij}^{\circ} = i h_{\{A\}_A}^{\circ} + j h_{\{A\}_B}^{\circ} + (E - i) h_{\{ \}_A}^{\circ} + h_{ij}^{mel}$$

Par analogie avec la théorie des coefficients d'interaction de WAGNER, dans une solution ternaire strictement régulière, nous écrirons l'enthalpie de mélange  $h_{ij}^{mel}$  :

$$h_{ij}^{mel} = W_{AB} \frac{ij}{n_A} + W_B j x_{\{ \}_A} + W_A i x_{\{ \}_B}$$

Dans cette expression  $W_A$  et  $W_B$  représentent respectivement les énergies d'échange des éléments de structure  $\{A\}_A$ ,  $\{ \}_A$  et  $\{B\}_B$ ,  $\{ \}_B$ .  $W_{AB}$  est une constante qui dépend des interactions  $\{A\}_A$  et  $\{B\}_B$ ,  $x_{\{ \}_A}$  et  $x_{\{ \}_B}$  représentent la fraction de volume disponible restant évaluée dans deux systèmes différents :

$$x_{\{ \}_A} = \frac{V_c - i \beta_A - j \beta_B}{n_A \beta_A} = 1 - i \frac{\beta_A}{V_c} - j \frac{\beta_B}{V_c}$$

$$x_{\{ \}_B} = \frac{V_c - i \beta_A - j \beta_B}{n_B \beta_B} = 1 - i \frac{\beta_A}{V_c} - j \frac{\beta_B}{V_c}$$

Le potentiel chimique de référence prendra donc la forme suivante :

$$\begin{aligned} \mu_{<i,j>}^{\circ} = & i \mu_{\{A\}_A}^{\circ} + j \mu_{\{B\}_B}^{\circ} + (E - i) \mu_{\{ \}_A}^{\circ} + W_{AB} ij \frac{\beta_A}{V_c} \\ & + W_B j \left(1 - i \frac{\beta_A}{V_c} - j \frac{\beta_B}{V_c}\right) + W_A i \left(1 - i \frac{\beta_A}{V_c} - j \frac{\beta_B}{V_c}\right) \\ & - k T \ln C_{n_B}^i C_E^i \end{aligned}$$

$$\mu_{<0,j>}^{\circ} = j \mu_{\{B\}_B}^{\circ} + E \mu_{\{ \}_A}^{\circ} + W_B j \left(1 - j \frac{\beta_B}{V_c}\right) - k T \ln C_{n_B}^j$$

On en déduit l'expression de  $K_{ij}^A$  avec :

$$A = \frac{W_A}{kT} \quad B = \frac{W_B}{kT} \quad C = \frac{W_{AB}}{kT}$$

$$K_{ij}^A = C_E^i \exp - \left( C_{ij} \frac{\beta_A}{V_c} - B_{ij} \frac{\beta_A}{V_c} + A_{ij} \left( 1 - i \frac{\beta_A}{V_c} - j \frac{\beta_B}{V_c} \right) \right) \exp - i \left( \frac{\Delta G_{A1}^\circ}{kT} \right)$$

Ecrivons le terme d'interaction global, compte tenu de l'expression de  $K_{0j}^B$ , sous la forme condensée  $W_{ij}$  :

$$W_{ij} = ij \frac{\beta_A}{V_c} (C - B) + B_{ij} \left( 1 - j \frac{\beta_B}{V_c} \right) + A_{ij} \left( 1 - i \frac{\beta_A}{V_c} - j \frac{\beta_B}{V_c} \right)$$

On en déduit la loi de répartition

$$\frac{N_{ij}}{N_c} = \frac{\frac{n_B!}{j!(n_B-j)!} \frac{E!}{i!(E-i)!} e^{-\left(\frac{i\Delta G_{A1}^\circ + j\Delta G_{B1}^\circ}{kT}\right)} e^{-W_{ij}} p_A^i p_B^j}{1 + \sum_i \sum_j \frac{n_B!}{j!(n_B-j)!} \frac{E!}{i!(E-i)!} e^{-\left(\frac{i\Delta G_{A1}^\circ + j\Delta G_{B1}^\circ}{kT}\right)} e^{-W_{ij}} p_A^i p_B^j}$$

### 2.2.2. Courbes Isothermes

Elles s'obtiennent en effectuant les deux sommes suivantes :

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_i \sum_j i N_{ij}}{N_c} \quad \bar{n}_B = \frac{\sum_i \sum_j j N_{ij}}{N_c}$$

(voir tableau n°2)

## 3. ADSORPTION DELOCALISEE

### 3.1. Lois de répartition

Nous supposons que les molécules A ou B sont délocalisées au sein d'une cavité ; cette approximation correspond physiquement à un désordre à courte distance et un ordre à longue distance.

Nous nous donnerons à priori une équation d'état (donc un modèle d'interactions) qui permettra de calculer  $\mu_{<i,j>}^{\circ}$ .

Prenons par exemple le modèle de VOLMER :

$$\Pi_A (V_c - ia - jb) = ikT$$

Le calcul sera conduit de façon explicite dans ce seul cas. On peut introduire un terme de pression interne caractéristique des attractions intermoléculaires sans difficultés théoriques mais le calcul en est d'autant plus lourd.

Nous écrirons le potentiel chimique de référence :

$$\mu_{<i,j>}^{\circ} = i \mu_{\{A\}} + j \mu_{\{B\}}$$

Les potentiels chimiques de  $\{A\}$  et  $\{B\}$  sont de la forme suivante :

$$\mu_{\{A\}} = \mu_{\{A\}}^{\circ} + kT \ln \Pi_A$$

$$\mu_{\{B\}} = \mu_{\{B\}}^{\circ} + kT \ln \Pi_B$$

d'où :

$$\mu_{\{A\}}^{\circ} = \mu_{\{A\}}^{\circ} + kT \ln \left( \frac{ikT}{V_c - ia - jb} \right)$$

$$\mu_{\{B\}}^{\circ} = \mu_{\{B\}}^{\circ} + kT \ln \left( \frac{jkT}{V_c - ia - jb} \right)$$

On en déduit :

$$\mu_{<i,j>}^{\circ} = i \mu_{\{A\}}^{\circ} + j \mu_{\{B\}}^{\circ} + kT \ln \left[ \frac{i^i j^j}{\left(1 - \frac{ia}{V_c} - j \frac{b}{V_c}\right)^{i+j}} \left(\frac{kT}{V_c}\right)^{i+j} \right]$$

D'où l'expression de  $K_{ij}^A$  à partir de (S2)

$$K_{ij}^A = \left( \frac{V_c}{kT} \right)^i \frac{\left(1 - i \frac{a}{V_c} - j \frac{b}{V_c}\right)^{i+j}}{i^i \left(1 - j \frac{b}{V_c}\right)^j} \exp\left(-i \frac{\Delta G_{Ad}^{\circ}}{kT}\right)$$

L'expression de  $K_{Oj}^B$  se calcule de la même façon, à partir de (S1) et on déduit l'expression de la loi de répartition donnant le pourcentage de cavités ayant  $i$  molécules A et  $j$  molécules B :

$$\frac{N_{ij}}{N_c} = \frac{\left(\frac{V_c}{kT}\right)^{i+j} \frac{(1 - i \frac{a}{V_c} - j \frac{b}{V_c})^{i+j}}{i! j!} e^{-\left(\frac{i \Delta G_{A1}^\circ + j \Delta G_{B1}^\circ}{kT}\right)} p_A^i p_B^i}{1 + \sum_i \sum_j \left(\frac{V_c}{kT}\right)^{i+j} \frac{(1 - i \frac{a}{V_c} - j \frac{b}{V_c})^{i+j}}{i! j!} e^{-\left(\frac{i \Delta G_{A1}^\circ + j \Delta G_{B1}^\circ}{kT}\right)} p_A^i p_B^j}$$

$$i+j \geq 1$$

$$i\beta_A + j\beta_B \leq V_c$$

Les valeurs de  $\Delta G_{Ad}^\circ$  et  $\Delta G_{Bd}^\circ$  se déduisant des isothermes d'adsorption des gaz purs, la loi de répartition peut donc être déterminée à priori. On peut également obtenir la forme de ces lois dans le cas d'interactions en utilisant les expressions simplifiées avec interactions du chapitre précédent.

### 3.2. Courbes isothermes

Elles figurent dans le tableau n°2 et s'obtiennent en effectuant les deux sommations suivantes :

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_i \sum_j i N_{ij}}{N_c} \qquad \bar{n}_B = \frac{\sum_i \sum_j j N_{ij}}{N_c}$$

## 4. ADSORPTION MIXTE - LOCALISEE POUR UN GAZ ET DELOCALISEE POUR L'AUTRE

Dans une cavité donnée des modes d'adsorption différents suivant le gaz adsorbé peuvent apparaître. En particulier, si nous supposons que les molécules des deux gaz ne sont pas en interaction en phase adsorbée, la méthode d'obtention des isothermes consistera en une combinaison appropriée des modes de calcul précédents ; il faudra tenir compte du co-volume de l'ensemble de la phase adsorbée pour le gaz délocalisé et du

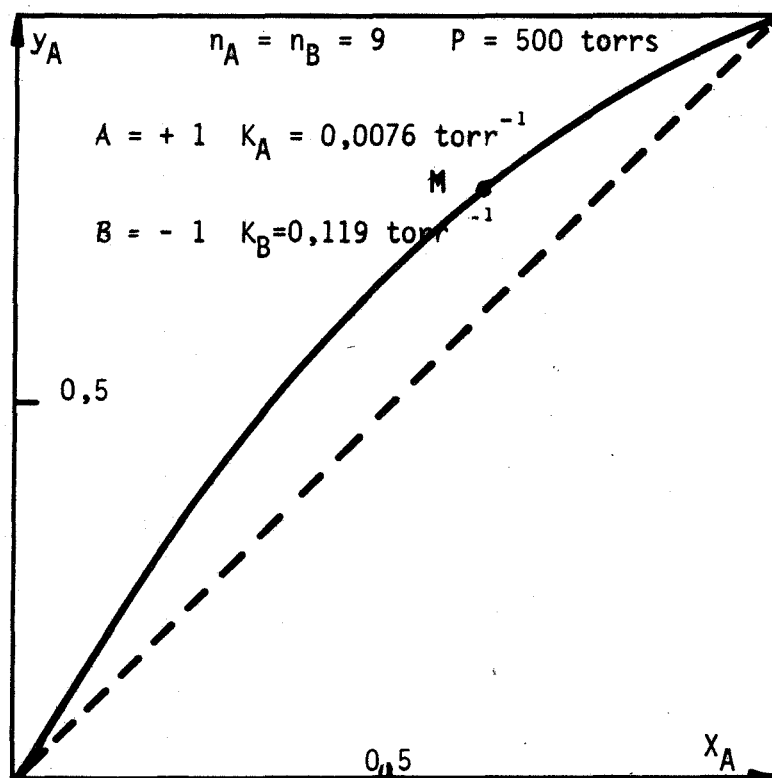


Figure II-1

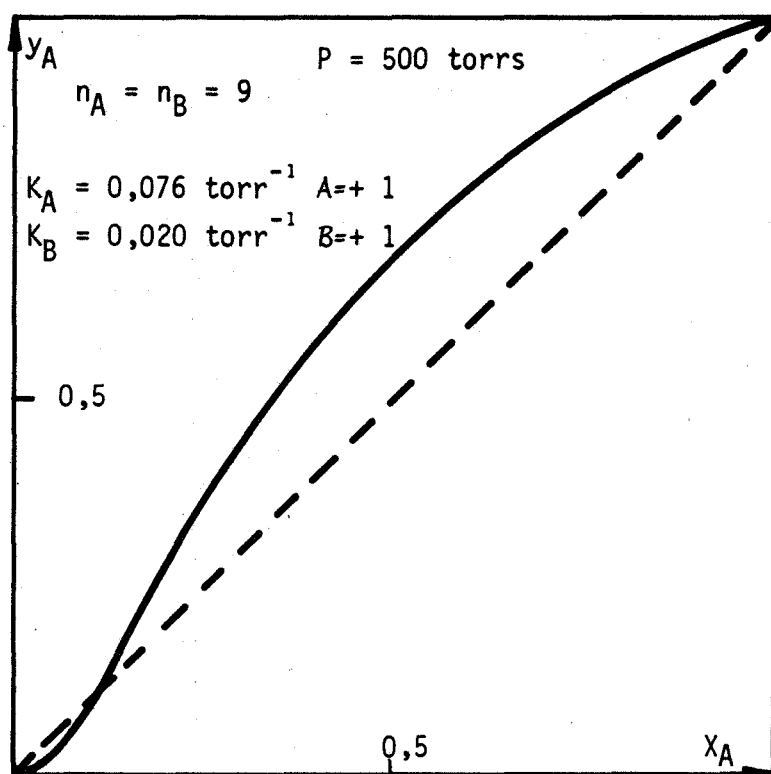


Figure II-2

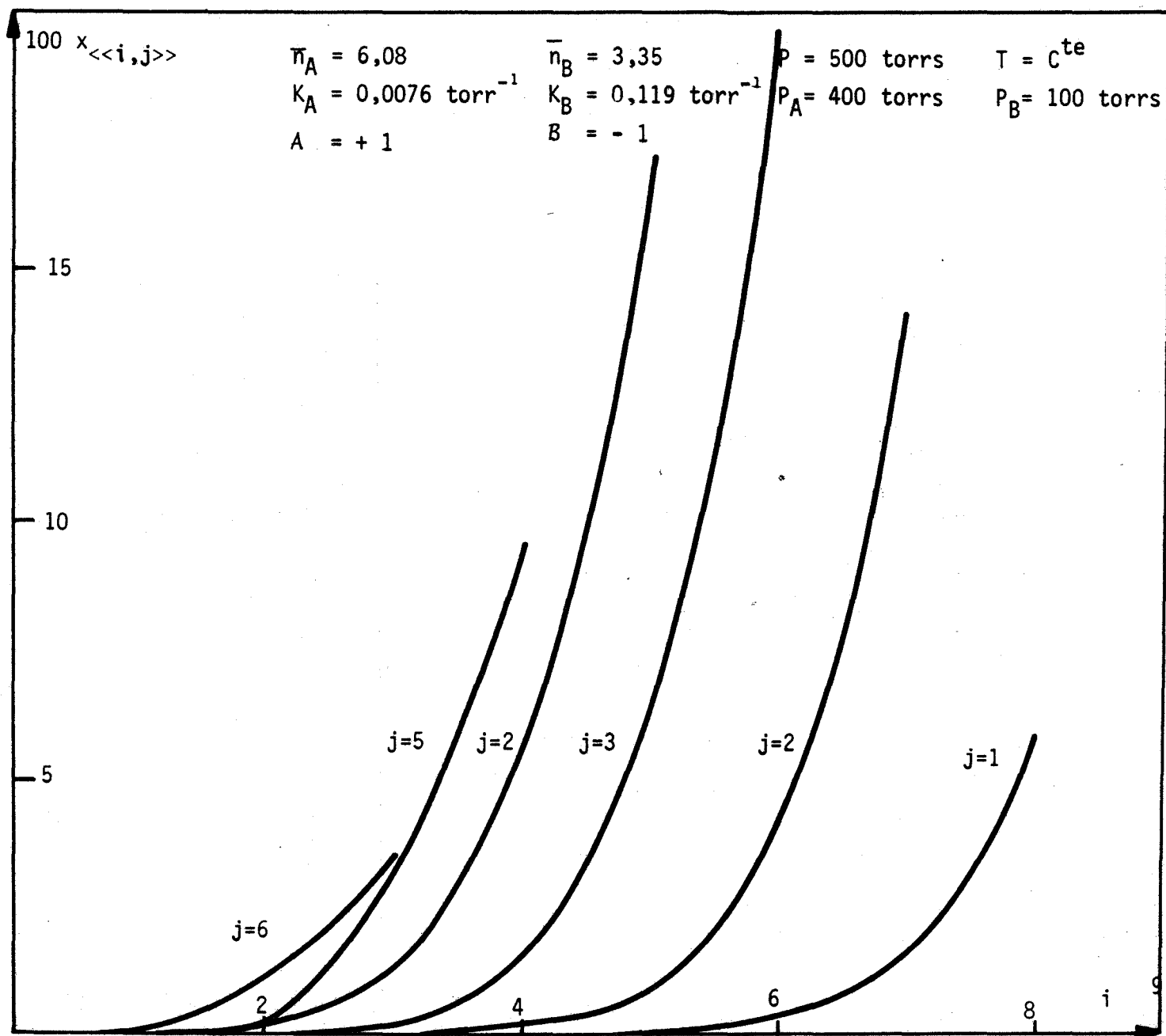


Figure II-3

nombre réel de sites disponibles pour évaluer l'entropie de configuration de l'adsorbat localisé.

TABLEAU N° 2

## ISOTHERMES D'ADSORPTION D'UN MELANGE A-B

<p>Adsorption localisée (avec interactions).</p>	$\frac{\bar{n}_A}{1 + \sum_i \sum_j \frac{n_B!}{j!(n_B-j)!} \times \frac{E!}{i!(E-i)!} e^{-\left(\frac{i\Delta G_{A1}^\circ + j\Delta G_{B1}^\circ}{kT}\right) - W_{ij}} p_A^i p_B^j}$ $W_{ij} = ij \frac{\beta_A}{V_c} (C - B) + Bj(1 - j \frac{\beta_B}{V_c}) + Ai(1 - i \frac{\beta_A}{V_c} - j \frac{\beta_B}{V_c})$ <p>E : entier le plus proche de <math>(V_c - j \beta_B) / \beta_A</math></p>
<p>Adsorption délocalisée (sans interactions).</p>	$\frac{\bar{n}_A}{1 + \sum_i \sum_j \left(\frac{V_c}{kT}\right)^{i+j} \frac{(1 - i \frac{a}{V_c} - j \frac{b}{V_c})^{i+j}}{i^i j^j} e^{-\left(\frac{i\Delta G_{Ad}^\circ + j\Delta G_{Bd}^\circ}{kT}\right) - \frac{a}{V_c} i - \frac{b}{V_c} j} p_A^i p_B^j}$

Nous avons tracé sur les figures 1 et 2 deux cas hypothétiques d'adsorption localisée montrant les deux formes de courbes qui peuvent exister coordonnées (fractions molaires en phase gazeuse et phase adsorbée).

On peut remarquer l'apparition possible d'un état équititre (figure 2) rappelant l'état équititre et azéotrope lors de l'équilibre d'un mélange binaire avec sa vapeur. La figure 3 représente les lois de répartition des cavités en fonction de leur remplissage, elles sont tracées à nombre de molécules  $j$  de B constant ; les conditions expérimentales correspondant à ces lois (Pressions partielles, remplissage moyen en A et B) sont celles du point M de la figure 1. ( $y_A = 0,8$   $x_A = 0,64$ ).

Les courbes sont limitées par la condition  $i\beta_A + j\beta_B \leq V_c$  ici  $i+j \leq 9$ .

L'allure de ces courbes est monotone décroissante car le maximum mathématique n'est pas physiquement acceptable (condition  $i+j \leq 9$ ), lors de l'étude expérimentale, nous observerons, pour des remplissages moyens plus faibles, l'existence de courbes avec maximum.





- C -

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES ÉQUILIBRES D'ADSORPTION

SUR LES ZÉOLITHES A ET X DE DIFFÉRENTS GAZ -

EXTENSION À L'ADSORPTION DE MÉLANGES GAZEUX

APPLICATION DES MODÈLES THÉORIQUES AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX



- Chapitre I -

## MÉTHODES D'ÉTUDE ET APPAREILLAGE

---

L'adsorption d'un gaz pur sur une zéolithe est divariante : on peut donc, au moyen de l'analyse thermogravimétrique, déterminer les isothermes d'adsorption, c'est-à-dire le nombre moyen de molécules fixées sur le solide à température constante en fonction de la pression. Des méthodes annexes (microcalorimétrie, infra-rouge) permettent parfois de préciser le mode de fixation de ces molécules.

Par contre, l'adsorption d'un mélange binaire étant trivariante, l'étude des variations des nombres de molécules de chacun des deux gaz fixées à pression totale et température constantes nécessite l'emploi simultané de l'analyse thermogravimétrique permettant d'accéder au nombre total de molécules fixées et d'une autre méthode déterminant, soit directement l'un de ces deux nombres de molécules, soit une autre relation entre ces deux nombres.

### 1. ADSORPTION D'UN GAZ

#### 1.1. Analyse thermogravimétrique

L'ensemble de l'appareillage utilisé est constitué essentiellement d'une micro-balance "CAHN-RH" équipée d'un enregistreur à deux voies "SEFRAM". Un groupe de pompage comprenant une pompe à palette "BEAUDOIN" à deux étages pouvant être mise en série avec une pompe à diffusion de vapeur d'huile "BEAUDOIN" permet d'effectuer un vide dynamique de  $10^{-4}$  torr au niveau de l'échantillon ; le contrôle des faibles pressions est assuré par une jauge "PIRANI". Le gaz est introduit à l'aide d'une micro-fuite et la mesure de pression effectuée à l'aide d'un manomètre à l'huile (jusqu'à 10 torrs) ou un manomètre à mercure

La déshydratation préalable de la zéolithe sous vide dynamique est effectuée par un four mobile "SETARAM" couplé à un régulateur programmeur de température "SETARAM RT 64", le repérage de la température étant effectué directement au niveau de l'échantillon par un thermo-couple fer-constantan.

L'échantillon est maintenu à température constante dans un tube cylindrique de verre à double enveloppe à l'intérieur duquel circule de l'alcool thermostaté par un cryostat "HAAKE KT 41", ceci pour des températures comprises entre  $- 20^{\circ} \text{C}$  et  $+ 20^{\circ} \text{C}$  ; au-dessus de  $20^{\circ} \text{C}$  la thermostatisation est assurée grâce à un tube à double enveloppe, ou par le système "SETARAM RT 64" associé à un four, lorsque l'échantillon est placé dans un tube à simple paroi.

En outre, un dispositif permettant l'introduction d'huile sur l'échantillon en équilibre thermodynamique dans le réacteur a été adapté ; il comprend une burette en verre pouvant contenir l'huile, une vanne d'arrêt et un raccord souple verre métal "LEYBOLD" qui relie le capillaire métallique (longueur 25 cm, diamètre 0,5 mm) à l'ensemble précédent. (figure IV 1 et figure IV 2). L'extrémité du capillaire est située juste au-dessus de la nacelle porte-échantillon de la thermo-balance.

## 1.2. Microcalorimétrie

L'évolution de la chaleur isostérique d'adsorption pour divers taux de recouvrement a été étudiée dans des conditions isothermes au moyen d'un microcalorimètre "CALVET" modèle "haute température" des établissements "SETARAM" muni d'un enregistreur galvanométrique "SEFRAM".

L'étude a été effectuée à  $22^{\circ} \text{C}$ , le microcalorimètre a été placé dans une enceinte thermostatée munie d'un radiateur dont la puissance est réglée par un thermomètre à contact. L'activation préalable de la zéolithe a été réalisée au moyen d'un montage extérieur au microcalorimètre comprenant un four "SETARAM", un groupe de pompage (pompe à palette et pompe à diffusion de vapeur d'huile "BEAUDOIN") un programmeur-régulateur de température "SETARAM PRT 3000", et une jauge "MEDIOVAC" pour le contrôle de pression.

## 2. ADSORPTION D'UN MELANGE BINAIRE

La détermination des isothermes d'adsorption nécessite, comme nous l'avons précisé, l'emploi simultané de deux techniques expérimentales. La première donne le nombre total de molécules fixées (analyse thermogravimétrique), la seconde permet de déterminer le nombre de molécules fixées  $\bar{n}_A$  pour l'un des deux constituants A. Plusieurs techniques sont possibles pour la détermination de  $\bar{n}_A$ .

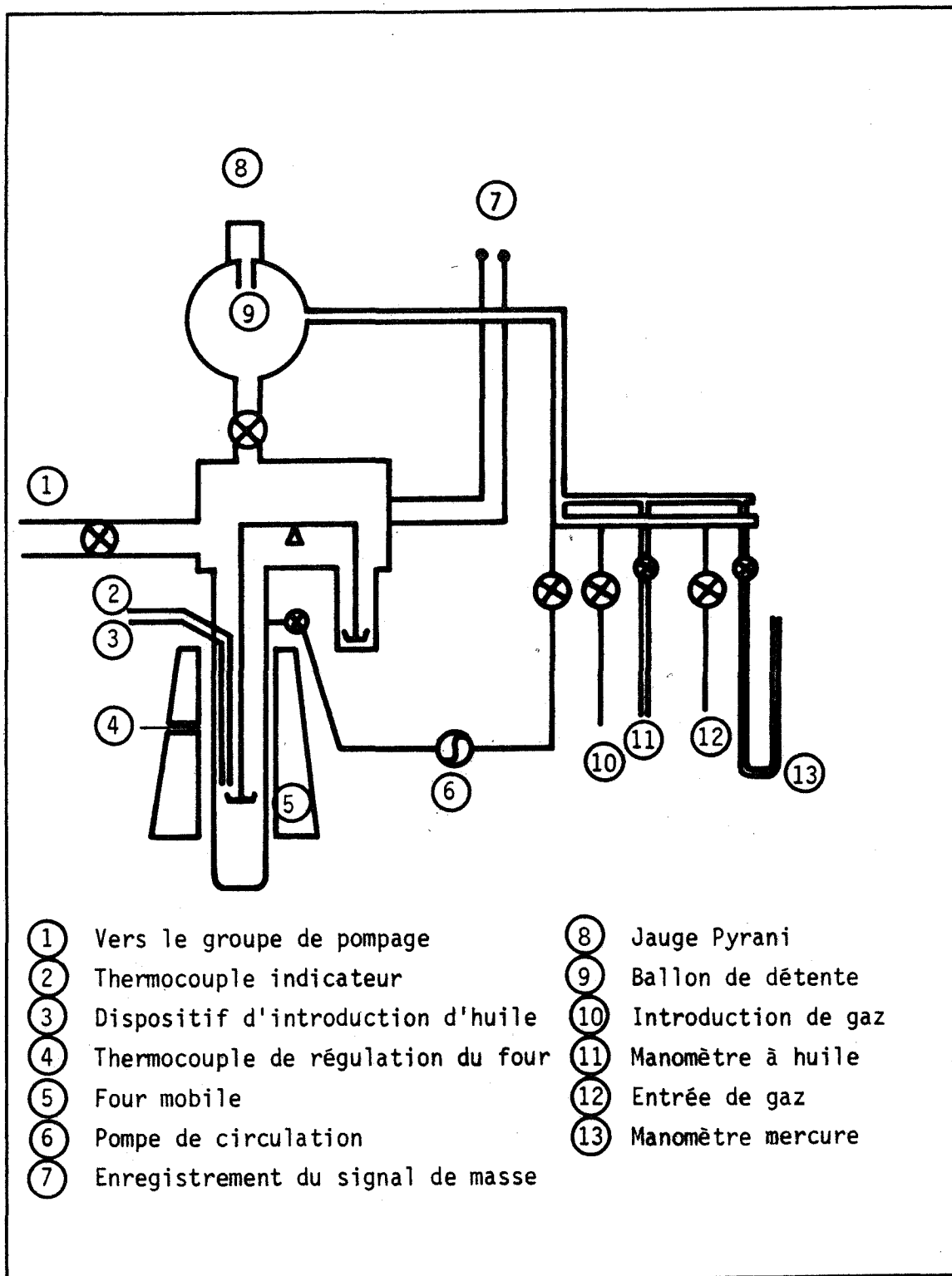


Figure I-1

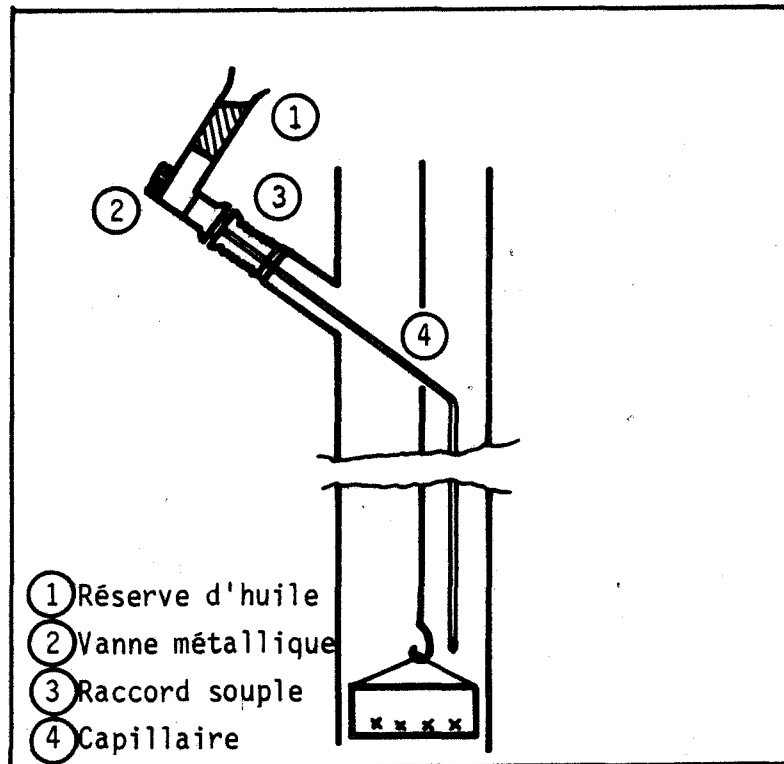


Figure I-2

## 2.1. Première technique : analyse thermogravimétrique

Le montage thermogravimétrique décrit précédemment a été utilisé en le complétant d'une deuxième vanne d'introduction de gaz pur ainsi que d'une pompe de circulation à membrane "AUSTEN L.T.D." permettant d'homogénéiser le mélange. (figure IV 2). Un ballon de détente de 6 litres permet le mélange de gaz avant introduction au niveau de l'échantillon.

## 2.2. Deuxième technique expérimentale

### 2.2.1. *Méthode continue : analyse de la phase adsorbée "in situ"*

L'analyse continue du spectre infra-rouge de la phase adsorbée sur une pastille de zéolithe placée dans une cellule à gaz thermostatée devrait permettre, après étalonnage, l'étude quantitative de l'adsorption du mélange binaire.

A cet effet, nous avons conçu et réalisé deux cellules à gaz identiques, munie chacune d'un four dont la puissance est réglée par un groupe de rhéostats. (figure IV 3)

A chaque extrémité du corps en quartz sont ajustées deux fenêtres de bromure de potassium maintenues par des supports métalliques. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des joints toriques en "VITON".

Une circulation d'eau autour des fenêtres de KBr, à l'intérieur des rondelles de maintien, permet le refroidissement des joints toriques et des fenêtres.

Ces cellules permettent de travailler sous atmosphère contrôlée (vide statique de  $10^{-3}$  torr) et à des températures comprises entre 0 et 500° C.

La zéolithe peut être pastillée seule (en feuillet très mince) ou appliquée sur une pastille support de KBr, elle est située au centre de la cellule par l'intermédiaire d'un porte échantillon métallique.

Nous avons entrepris l'étude du spectre infra-rouge de CO<sub>2</sub> adsorbée au moyen de ce dispositif sur un appareil "PERKIN ELMER 451" en double faisceau ; une cellule ne contient que le gaz pur, l'autre contient le gaz et la pastille.





Malheureusement, pour des pressions de  $\text{CO}_2$  supérieures à 10 torrs, l'absorption du faisceau infra-rouge par la phase gazeuse de la cellule est trop grande pour déceler le spectre de la phase adsorbée.

La réversibilité du phénomène empêche une remise sous vide pour l'étude du spectre, contrairement à l'étude des adsorptions irréversibles. Cette voie a donc été abandonnée pour notre travail précis.

#### 2.2.2. Méthode semi-continue : analyse de la phase gazeuse

On peut penser, pour déterminer le second paramètre, étudier la phase gazeuse. Si on connaît les valeurs absolues des pressions partielles de chacun des deux gaz initialement introduits, toute variation de celles-ci nous renseignera sur le nombre de molécules fixées sur le solide ainsi que ses variations.

Pour réaliser cette étude, nous avons entrepris le couplage de la thermo-balance "CAHN-RH" et d'un spectromètre de masse MS20 de la maison "A.E.I. G.E.C. Elliot". Ce couplage a été effectué par l'intermédiaire d'un capillaire fixé au niveau de l'échantillon et relié à une ligne d'introduction composée d'un ballon de détente et d'une micro-fuite (à travers un corps microporeux). Des vannes "HOKE" permettent d'isoler les différentes parties de l'appareillage, la ligne d'introduction, la balance et le spectromètre de masse.

Un premier groupe de pompage (pompe primaire et pompe à diffusion d'huile "BEAUDOIN") assure le vide dans la ligne d'introduction ; un deuxième groupe (pompe ionique) permet de garder un vide dynamique de  $10^{-9}$  torr dans l'enceinte d'analyse du spectromètre de masse.

Un système de "PEAK-SWITCHING" permet le pré-réglage de quatre masses différentes et donc l'analyse successive à une vitesse ajustable de quatre gaz différents.

En fait, l'analyse quantitative du mélange et ses variations a été impossible pour diverses raisons dont les principales sont les suivantes :

- difficulté d'homogénéisation au niveau de la prise de gaz

- phénomènes de mémoire
- performances médiocres de l'appareil pour l'analyse quantitative

Les deux méthodes décrites précédemment ayant échoué, nous avons eu recours à une méthode discontinue nécessitant la destruction de l'échantillon à chaque analyse.

### 2.2.3. Méthode discontinue par spectroscopie Infra-rouge

Le principe de la méthode est le suivant :

a) On veut doser les quantités  $\bar{n}_A$  et  $\bar{n}_B$  de gaz A et B fixées sur la zéolithe en mesurant l'intensité des bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques de chacun des composants adsorbés. Pour cela, il est nécessaire de diluer la zéolithe avec de l'huile in situ, c'est-à-dire dans l'enceinte thermogravimétrique.

b) On place donc dans la nacelle ATG la zéolithe préalablement déshydratée et on la met en contact avec le mélange gazeux A-B dans des conditions données de température et pressions partielles  $P_A$  et  $P_B$ .

Lorsque l'équilibre est atteint, on fige le solide zéolithique et les molécules de gaz A et B qu'il contient en le noyant dans du Nujol grâce au dispositif décrit plus haut. La dispersion huile-zéolithe ainsi obtenue est ensuite diluée jusqu'à une valeur bien déterminée de la concentration du solide dans l'huile, puis cette solution est injectée dans un porte-échantillon utilisé pour la détermination quantitative de la concentration d'un constituant par absorption infra-rouge. En reliant, par un étalonnage préalable, l'intensité des bandes d'absorption observées pour chacun des constituants A et B fixés sur la zéolithe au nombre de molécules gazeuses adsorbées sur le solide, il sera possible de connaître  $\bar{n}_A$  et  $\bar{n}_B$  en mesurant simplement la densité optique des principales bandes d'absorption caractéristiques des gaz A et B.

Si cet étalonnage peut être effectué pour chacun des deux gaz du mélange, nous disposons alors de trois équations (deux données par l'infra-rouge et une par l'analyse thermogravimétrique) pour deux inconnues, ce qui permet une vérification supplémentaire.

Si cet étalonnage ne peut être réalisé que pour un gaz (c'est le cas notamment du mélange  $\text{CO}_2$  -  $\text{C}_2\text{H}_6$  où les raies de  $\text{C}_2\text{H}_6$  coïncident avec celles de l'huile), cette méthode permet de déterminer les deux inconnues avec une erreur relative inférieure à 10 % dans le cas le plus défavorable (faible taux de recouvrement).

L'étude a été conduite à l'aide d'un spectrographe "PERKIN ELMER 457" à double faisceau permettant l'obtention de spectres d'absorption pour des nombres d'onde compris entre 4000 et  $250\text{ cm}^{-1}$ . Le porte échantillon utilisé est constitué de deux fenêtres de bromure de potassium, dont la distance est rigoureusement maintenue constante à l'aide d'un intercalaire en Teflon.

L'assemblage est assuré par un corps métallique percé de deux trous pour permettre l'injection de la solution à doser.

### 3. TECHNIQUES ANNEXES

Nous avons également effectué quelques études du solide au moyen d'un analyseur thermique différentiel "DUPONT DE NEMOURS" et d'un ensemble radio cristallographique "C.G.R." comprenant un générateur "Théta 60", un goniomètre et une baie de mesure.



- Chapitre II -

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE L'ADSORPTION  
DE DIFFÉRENTS GAZ PURS SUR LES ZÉOLITHES A ET X.

---

1. ESSAIS DES MODELES SUR LES RESULTATS CONNUS

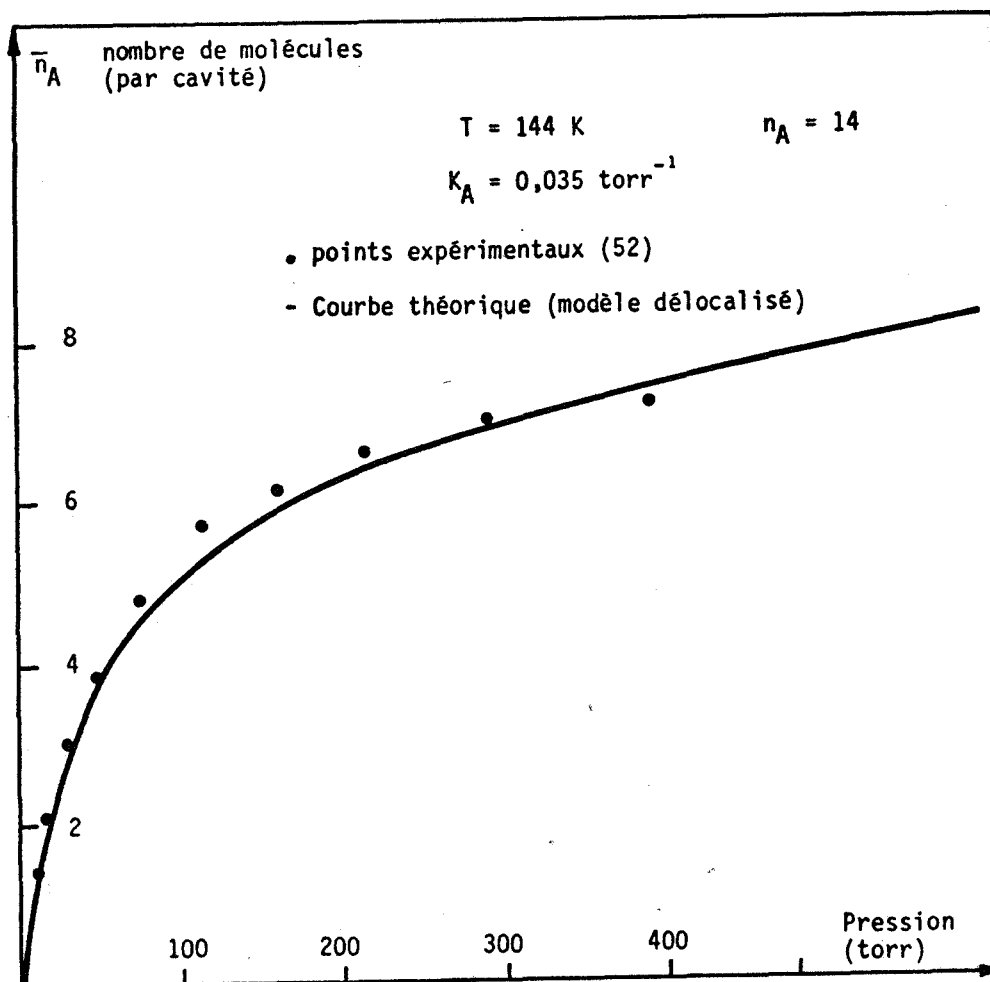
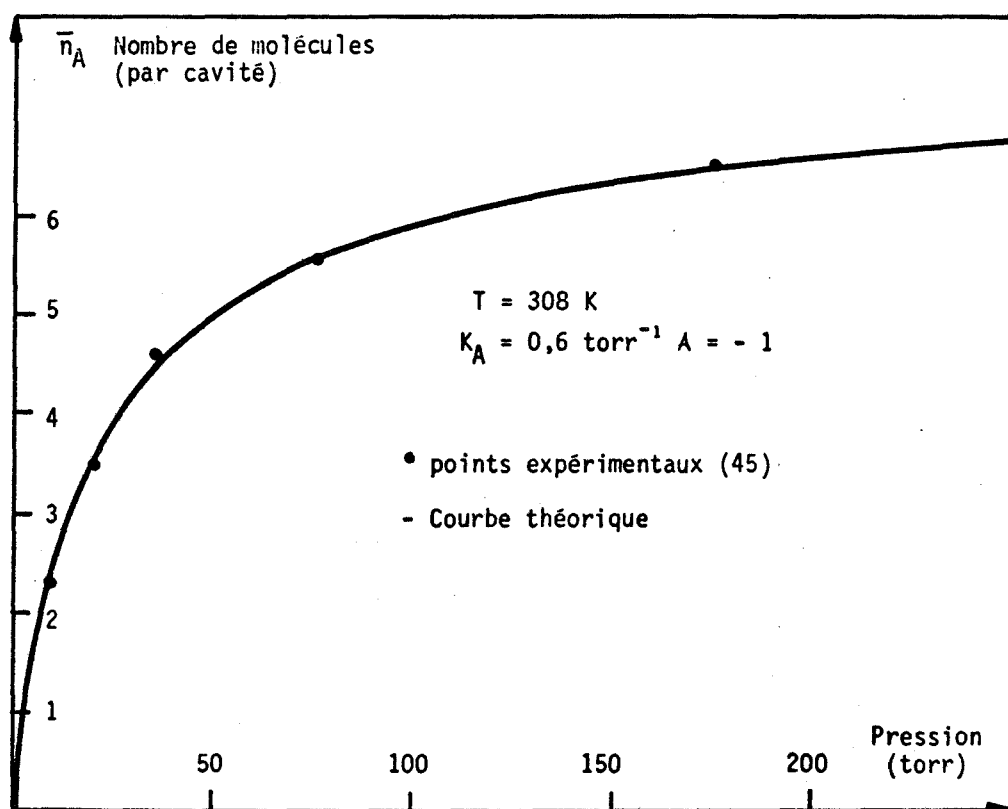
1.1. Résultats expérimentaux

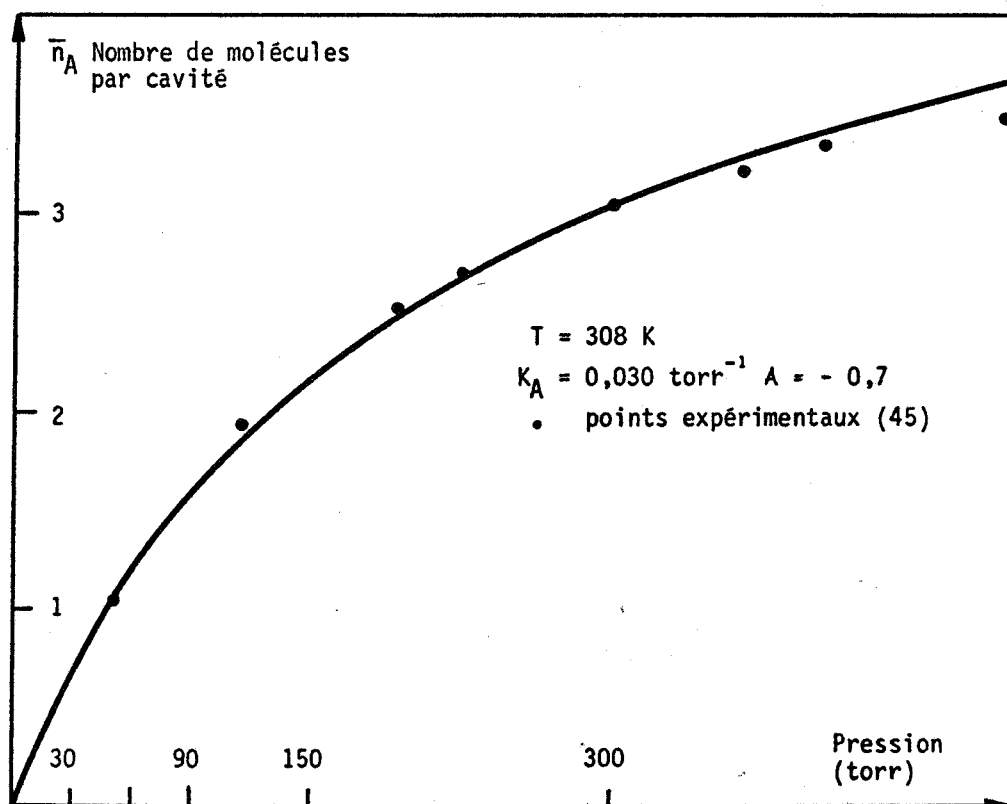
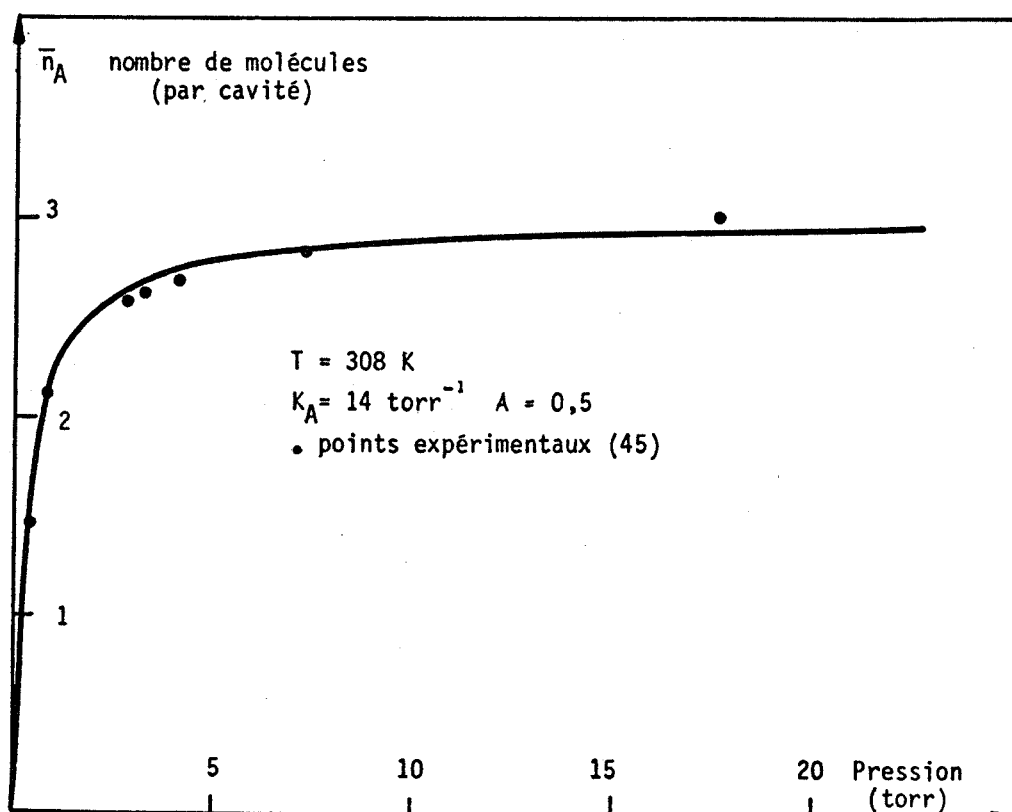
Nous présenterons quelques résultats expérimentaux caractéristiques de différents modes d'adsorption d'une part et utilisables pour l'étude de plusieurs mélanges d'autre part.

La figure 1 représente les résultats de DANNER et WENZEL (52) concernant l'adsorption de l'oxygène sur la zéolithe 5 A à 144 K, les figures 2, 3, 4 représentent les isothermes d'adsorption à 308 K du dioxyde de carbone, de l'éthane et du n- butane sur la zéolithe 5 A d'après GLESSNER et MYERS (45).

Les travaux relatifs à l'adsorption de l'éthane et du dioxyde de carbone sur les tamis moléculaires 4 A et 5 A sont nombreux (43, 45, 47, 53, 54, 55, 56) mais souvent effectués à des pressions trop élevées pour indiquer les caractéristiques des sites d'adsorption ou trop basses (inférieures à la pression atmosphérique) pour atteindre les forts taux de remplissage ; citons les travaux de CARTRAUD et COINTOT (57) qui ont étudié l'adsorption du dioxyde de carbone sur un échantillon de mordenite pour des pressions variant entre 0 et 50 atmosphères.

Ces auteurs remarquent l'existence d'une phase condensée à des températures supérieures à la température critique de l'adsorbat, ce fait intéressant n'en est pas pour autant remarquable ; il correspond au déplacement du point critique d'un mélange pour différentes isologues dans un diagramme binaire (P,T)

Figure II-1 : Adsorption de  $O_2$  sur la zéolithe 5AFigure II-2 : Adsorption de  $CO_2$  sur la zéolithe 5A

Figure II-3 : Adsorption de  $\text{C}_2\text{H}_6$  sur la zéolithe 5AFigure II-4 : Adsorption de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  sur la zéolithe 5A



## 1.2. Interprétation des résultats

Les différents modèles théoriques établis au chapitre II ont été confrontés aux résultats expérimentaux à l'aide d'un programme FORTRAN exécuté sur un ordinateur PHILIPS P1175.

Les différentes constantes utilisées : covolume, pression interne, nombre maximal de molécules par cavité ont pu être déterminées à partir des données critiques des différents gaz (62) grâce aux relations suivantes :

$$\begin{array}{llll}
 \text{covolume} & b = \frac{10}{8 \times 6,02} \frac{RT_c}{P_c} & \overset{0}{\text{Å}^3/\text{molécule}} \\
 \text{pression interne} & f = \frac{27}{8 \times (6,02 \cdot 10^{23})^2} RT_c b & \text{Nm}^4/(\text{molécule})^2 \\
 \text{nombre maximal de} & n_A = E \left( \frac{V_c}{b} \right) & \text{molécule} \\
 \text{molécules par cavité} & & 
 \end{array}$$

$T_c$  : température critique du gaz

$P_c$  : pression critique du gaz

$V_c$  : volume de la cavité

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 1

	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$b(\overset{0}{\text{Å}^3/\text{molécule}})$	$f$ (Nm <sup>4</sup> /(molécule) <sup>2</sup> )	$n_A$ (molécules)
O <sub>2</sub>	154	49,7	52,8	$3,810^{-49}$	14
CO <sub>2</sub>	304	73	78,5	$10,1 \cdot 10^{-49}$	9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305	49	106	$15,2 \cdot 10^{-49}$	7
m C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	436	36	202	$42 \cdot 10^{-49}$	3

Tableau n° 1

En toute rigueur, le nombre maximum de molécules contenues dans une cavité n'est pas indépendant de la température, nous le prendrons cependant constant en première approximation pour la gamme de température utilisée.

A partir des données cristallographiques (15), on peut, pour les zéolithes 4 A et 5 A établir la relation suivante :

$$1 \text{ m mole/mg} = 1,78 \text{ molécule/cavité}$$

Ces différentes données permettent de tracer les courbes théoriques, elles sont reportées sur les mêmes figures que les points expérimentaux. On constate que le modèle le plus adapté dans le cas de l'adsorption de l'oxygène sur la zéolithe 5 A correspond à une adsorption délocalisée, la divergence apparaît par des taux de remplissage supérieurs à 66 % pouvant s'expliquer par l'existence de forces de répulsion entre molécules adsorbées, forces dont il n'est pas tenu compte dans l'équation d'état de la phase adsorbée (nous reviendrons sur ce problème par la suite).

Par contre, les seuls modèles représentatifs des différentes adsorptions de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  sur la zéolithe 5 A à 308 K correspondent à des adsorptions localisées avec répulsions entre molécules adsorbées (constante d'interaction A négative).

Le tableau n° 2 regroupe les différents résultats obtenus

T = 308 K	$n_A$	A	$\Delta G_{A1}^\circ / kT$	$K_A \text{ (torr}^{-1}\text{)}$
$\text{CO}_2$	9	- 1	3,59	0,6
$\text{C}_2\text{H}_6$	7	- 0,7	6,05	0,03
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	3	- 0,5	- 1,2	14

Tableau n° 2 -  $\text{CO}_2$  -  $\text{C}_2\text{H}_6$  -  $n\text{C}_4\text{H}_{10}$  sur la zéolithe 5A

Ces résultats quantitatifs correspondent bien à ceux trouvés théoriquement par d'autres auteurs, en particulier RUTHVEN et Coll (21). Notons cependant l'apparente contradiction entre le modèle développé par ces derniers qui suppose une adsorption délocalisée avec interactions d'attraction. En fait, supposer de fortes attractions entre molécules adsorbées délocalisées est équivalent à diminuer leur mobilité et donc à augmenter leur localisation. Ces deux modèles se situent donc à mi-chemin des représentations extrêmes localisées, délocalisées.

## 2. ADSORPTION SUR LA ZEOLITHE 4 A

### 2.1. Etude expérimentale

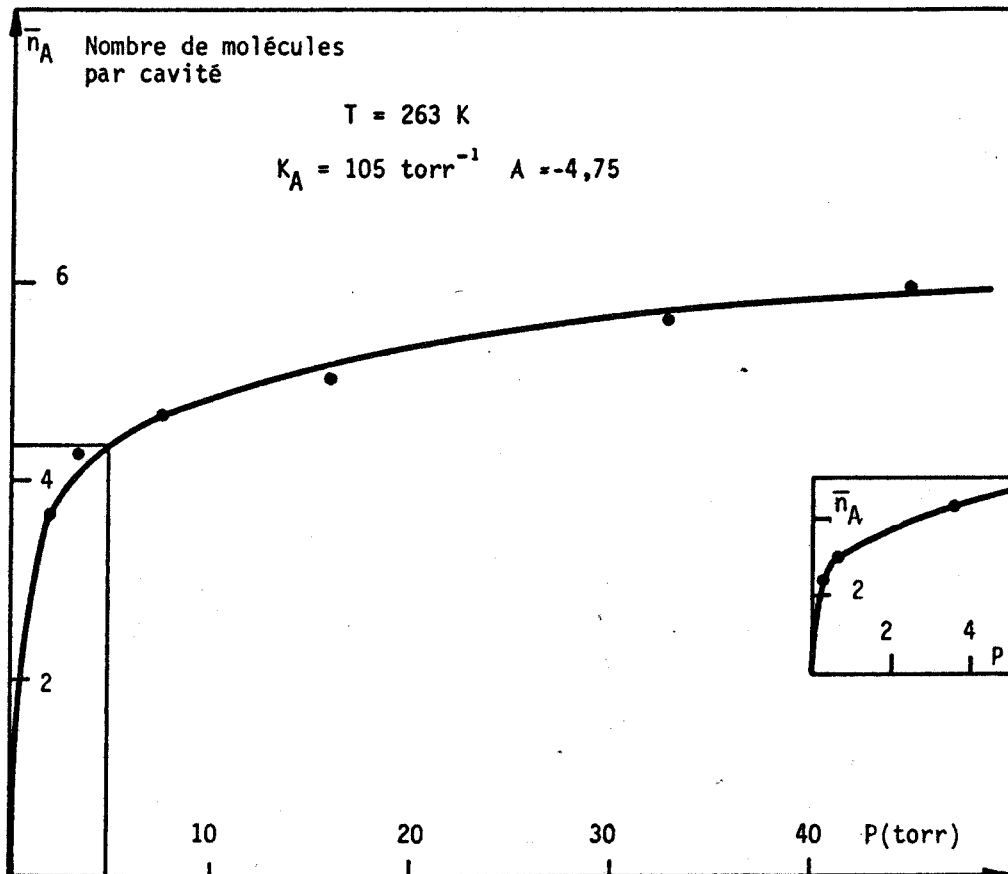
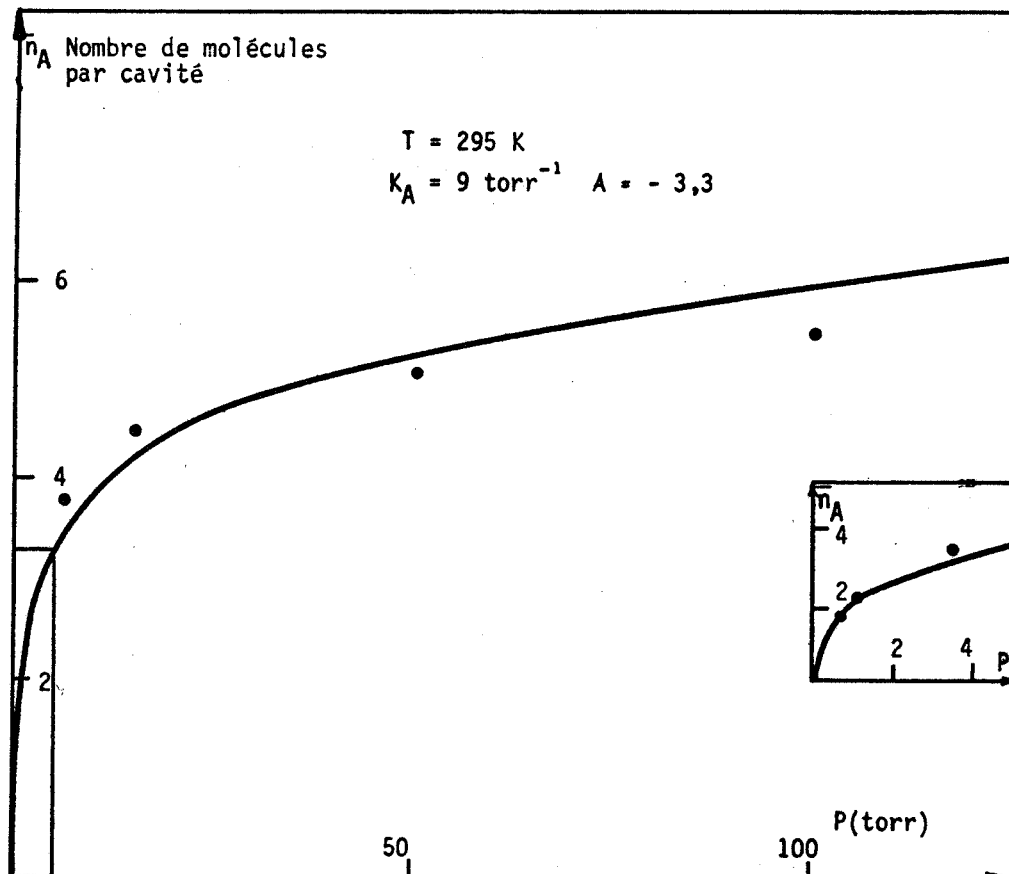
#### 2.1.1. Etude thermogravimétrique des isothermes d'adsorption des dioxydes de carbone et de l'éthane

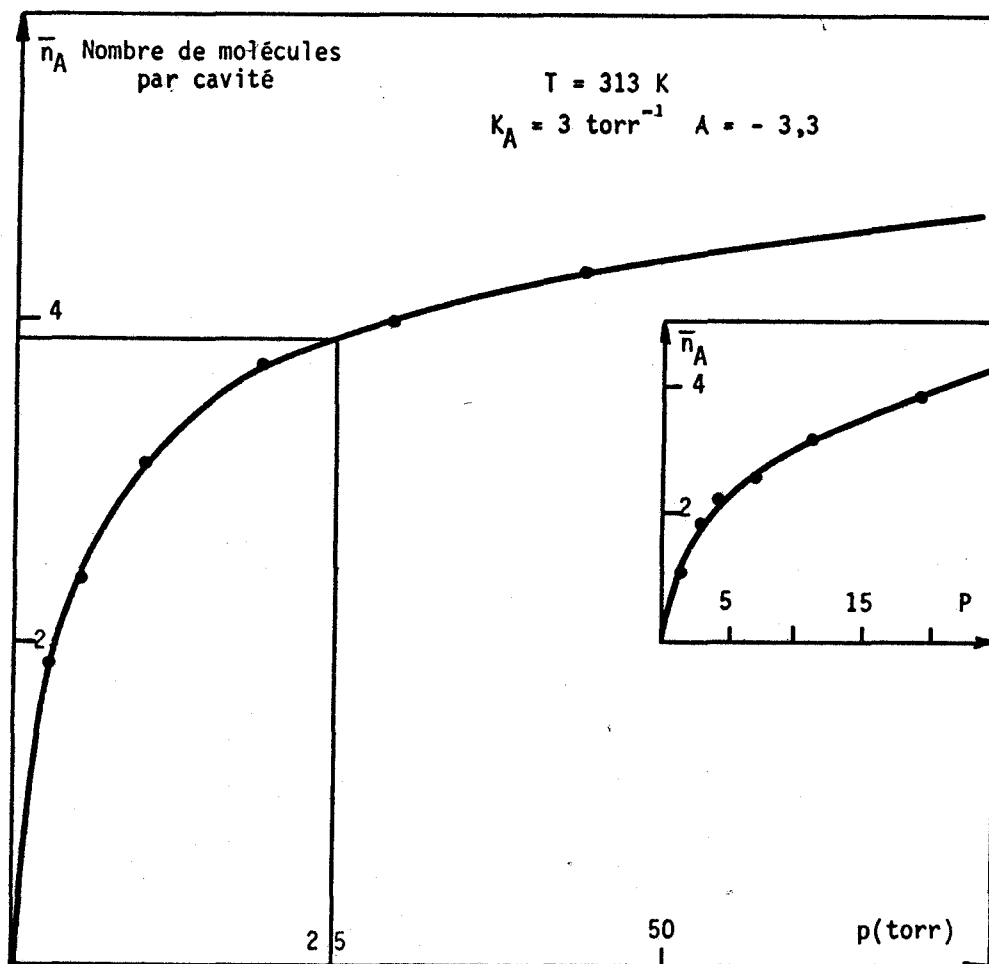
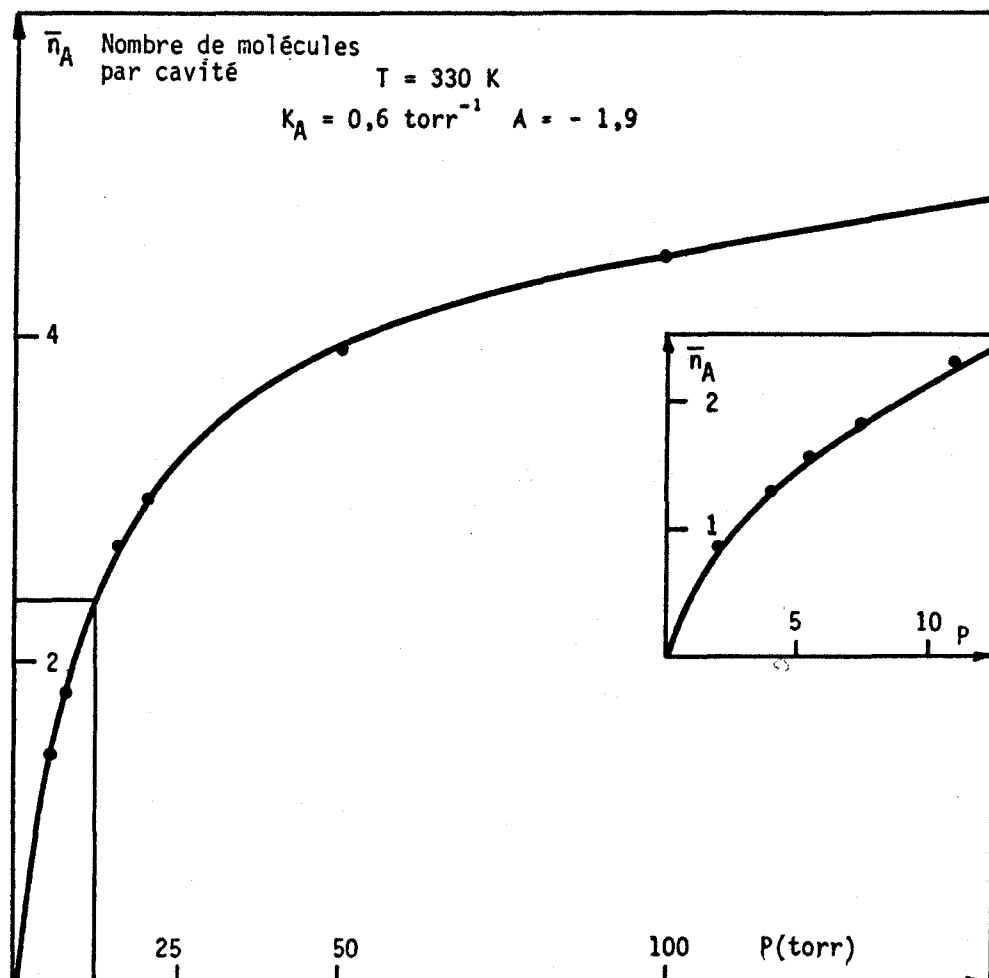
L'étude des isothermes d'adsorption des différents gaz purs a été effectuée au moyen de la balance "CAHN RH" précédemment décrite sur des échantillons pulvérulents de 100 mg de zéolithe 4 A synthétisés par la société "UNION CARBIDE". Les gaz utilisés de pureté N48 ont été fournis par la société "AIR LIQUIDE".

L'activation de la zéolithe, c'est-à-dire l'opération permettant le départ de toutes les molécules de gaz qu'elle contient (de l'eau essentiellement) est effectuée durant plusieurs heures à 350° C et sous un vide dynamique inférieur à  $5 \cdot 10^{-3}$  torr.

##### 2.1.1.1. Adsorption du dioxyde de carbone - $CO_2$

Les isothermes expérimentales correspondant à des températures variant de - 10° C à + 80° C sont représentées par des points sur les figures (5, 6, 7, 8). Elles présentent une régularité constante dans tout le domaine de pression étudié, soit de  $510^{-2}$  torrs à 500 torrs, cependant d'autres auteurs (24) ont décelé des irrégularités pour de très faibles taux de remplissage lors de l'adsorption du dioxyde de carbone sur la zéolithe 4 A ; elles seraient imputables à l'existence de deux types de sites d'adsorption.

Figure II-5 : Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur la zéolithe 4AFigure II-6 : Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur la zéolithe 4A

Figure II-7 : Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur la zéolithe 4AFigure II-8 : Asorption de  $\text{CO}_2$  sur la zéolithe 4A

La réversibilité du phénomène est parfaite si l'on prend soin d'éviter toute fuite dans l'enceinte, ce qui entraînerait un blocage des sites superficiels dû à une adsorption prépondérante des traces de vapeur d'eau, comme nous l'avons déjà signalé ; d'autre part, pour les faibles taux de remplissage (inférieurs à 0,2), l'adsorption est caractérisée par une cinétique de diffusion intra-cristalline pratiquement instantanée.

#### 2.1.1.2 Adsorption de l'éthane - $C_2H_6$

Les figures (9, 10, 11) représentent les points expérimentaux des isothermes d'adsorption de l'éthane sur la zéolithe 4 A pour des températures comprises entre 0°C et 90°C.

L'éthane, contrairement au dioxyde de carbone, est caractérisé par une cinétique de diffusion très lente dans la zéolithe 4 A. Il faut attendre environ 24 heures pour atteindre chaque point d'équilibre.

Par ailleurs, les courbes présentent de faibles rayons de courbure.

Tous ces résultats ont été obtenus point par point, avec réactivation par chauffage sous vide dynamique de la zéolithe entre chaque point d'équilibre.

#### 2.1.2. Etude microcalorimétrique de l'adsorption du dioxyde de carbone

##### Mode opératoire

L'appareillage utilisé décrit dans le chapitre précédent comprend un microcalorimètre "CALVET modèle haute température" muni de dispositifs d'introduction de gaz et couplé à un réacteur permettant l'activation préalable de la zéolithe.

L'échantillon de 100 mg de zéolithe 4 A est enfermé dans un tube de verre pyrex puis déshydraté dans le réacteur annexe sous vide dynamique à 350°C, il est enfin introduit dans le microcalorimètre sans aucun contact avec l'atmosphère, la température isotherme étant maintenue à 22°C.

Après plusieurs heures, la ligne de base du signal est stabilisée et on introduit le dioxyde de carbone. Mais dans de telles conditions, aucun pic n'est observé ; ceci peut être attribué à un empoisonnement des sites

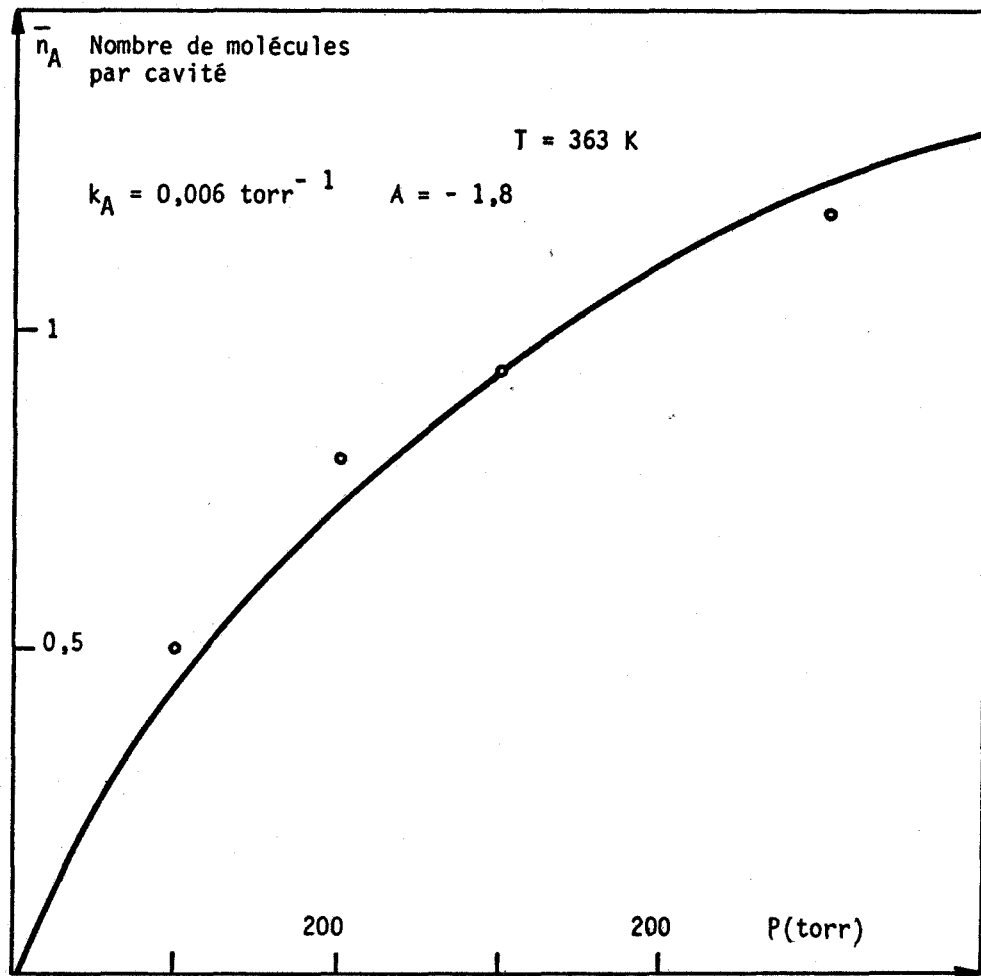
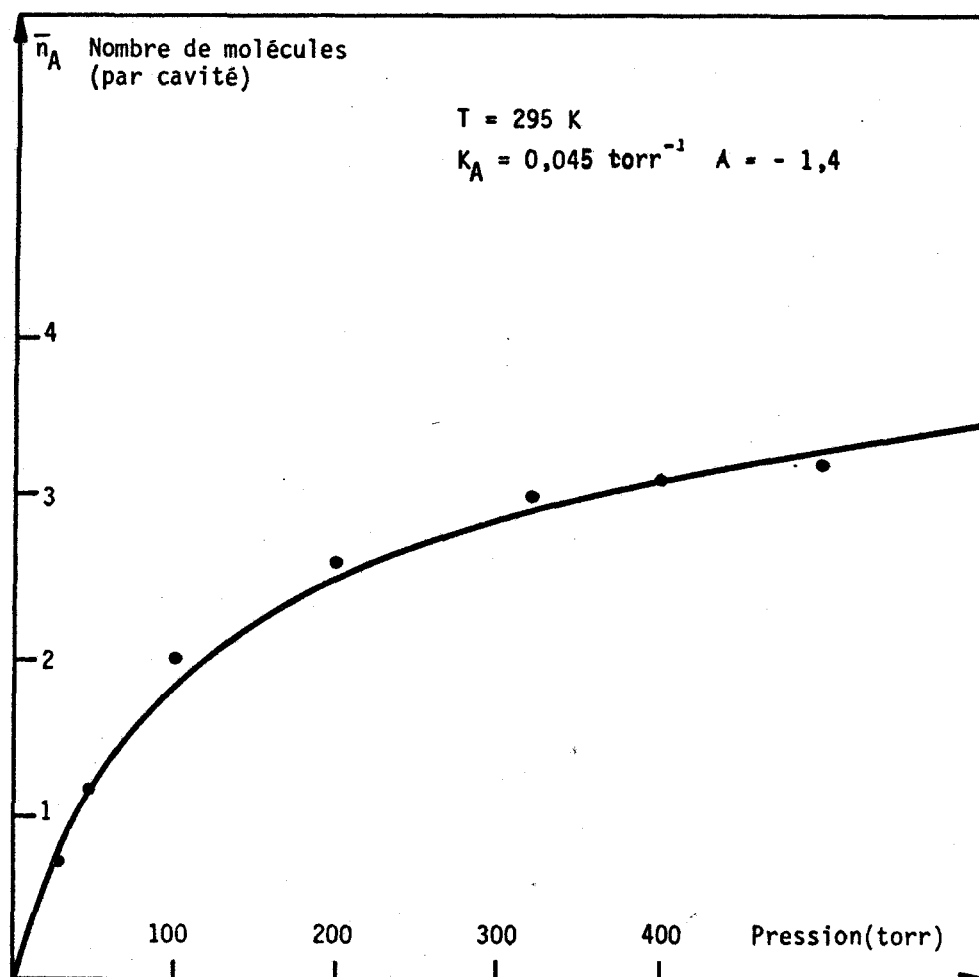
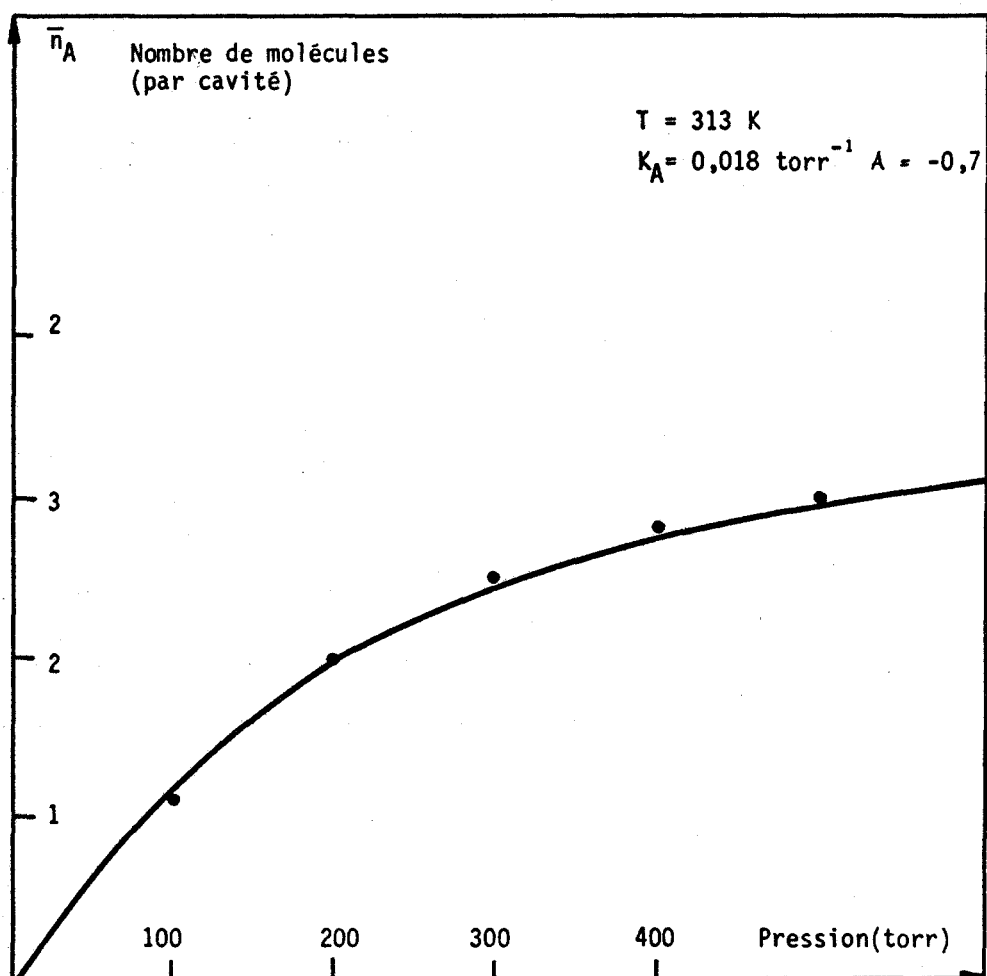


figure II 91 :  
Adsorption de  $C_2H_6$  sur la zéolithe 4 A.

Figure II-10 : Adsorption de  $\text{C}_2\text{H}_6$  sur la zéolithe 4AFigure II-11 : Adsorption de  $\text{C}_2\text{H}_6$  sur la zéolithe 4A



d'adsorption par la fixation de traces de vapeur d'eau durant la période de stabilisation du signal, empêchant ainsi toute fixation ultérieure de  $\text{CO}_2$ .

Aussi, pour éviter ce phénomène parasite, nous avons opéré sous faible pression d'azote (quelques torrs) ; la ligne de base du signal se stabilise alors beaucoup plus rapidement et l'introduction du dioxyde de carbone donne lieu à un pic intense.

### Résultats

Les résultats obtenus correspondant à différentes pressions, donc à différents remplissages, sont reportés dans le tableau n° 3.

On constate une décroissance régulière de la chaleur isostérique d'adsorption jusqu'au taux de remplissage étudié soit 0,55.

P(torr)	$\bar{n}_A$ (molécule/cavité)	$\Delta H_{iso}$ (kcal mole <sup>-1</sup> )
0,6	1,5	- 12,9
0,78	1,7	- 11,5
1,3	2,2	- 11,1
7,25	3,9	- 9,9
35,5	4,9	- 9,6

Tableau n° 3 - Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur la zéolithe 4 A

#### 2.1.3. Etude par absorption infra-rouge du dioxyde de carbone adsorbé

Nous avons reporté sur la même figure (12) la partie des spectres correspondant à la bande de vibration antisymétrique  $\lambda_3$  du dioxyde de carbone adsorbé à 295 K sur la zéolithe 4 A à différentes pressions.

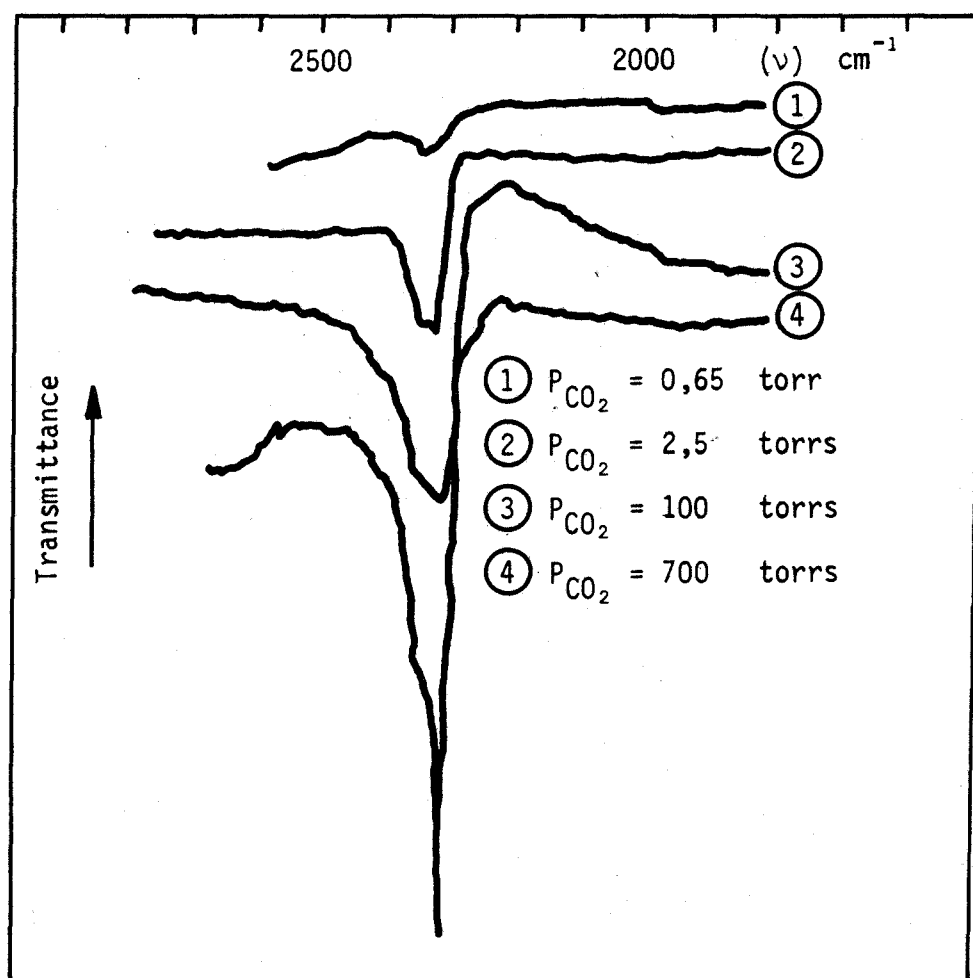


Figure II-12 : Spectre I.R. de  $\text{CO}_2$  adsorbé sur la zéolithe 4A à différentes pressions de  $\text{CO}_2$

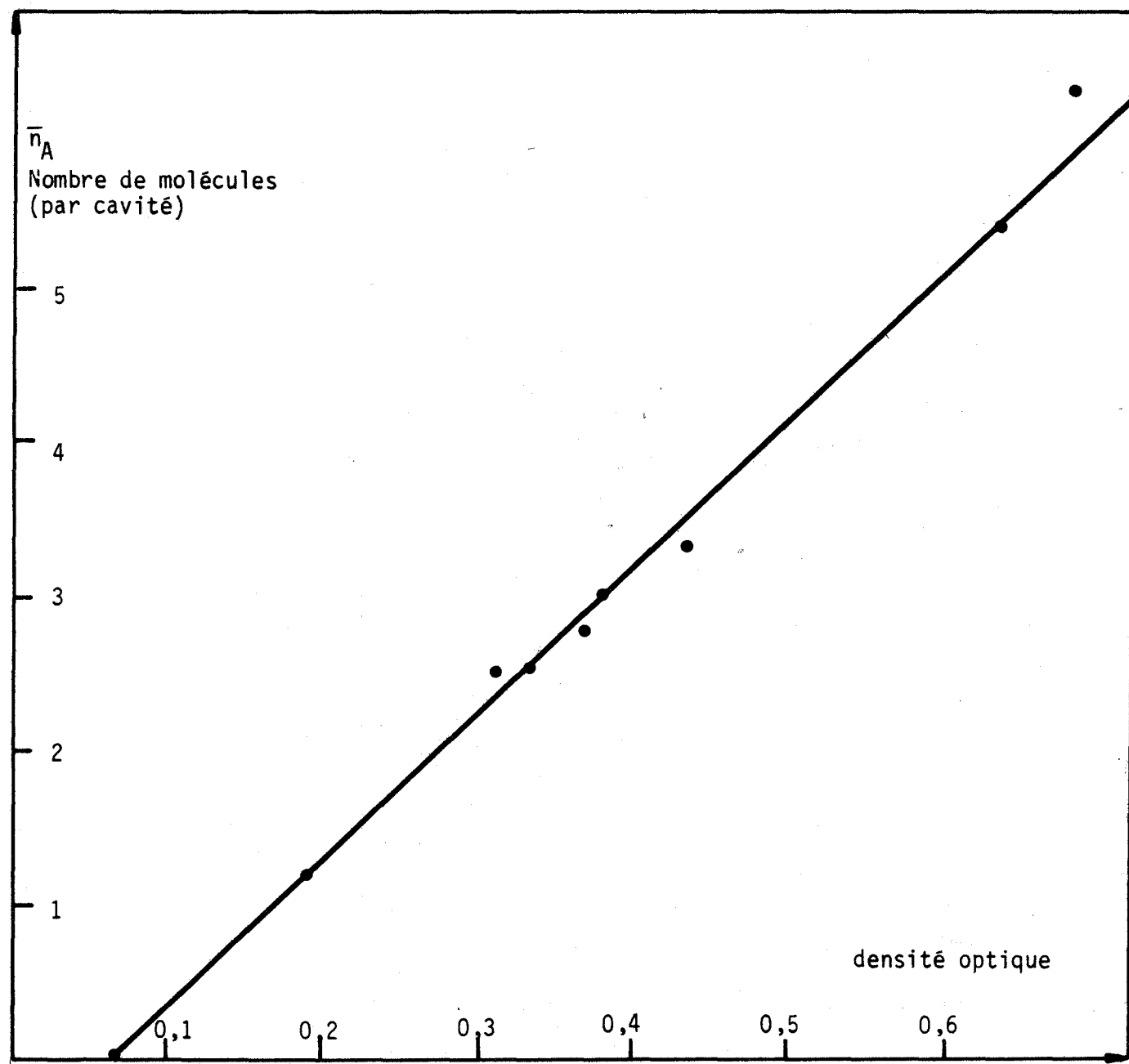


Figure II-13 : Etalonnage par la méthode d'adsorption infra-rouge de CO<sub>2</sub> adsorbé sur la zéolithe 4A.

On constate un déplacement régulier du nombre d'ondes vers des valeurs de plus en plus faibles en fonction du taux de remplissage.

Pour une pression de 0,65 torr, la bande observée se rapproche le plus de celle de la molécule gazeuse, soit  $2349\text{ cm}^{-1}$  tandis que pour une pression de 700 torrs, elle se rapproche de celle du dioxyde de carbone solide soit  $2288\text{ cm}^{-1}$  (DAHLKE (57))

### Etalonnage

Pour chaque point d'équilibre dans le réacteur, correspondant à un taux de remplissage donné, nous avons effectué deux prises d'essai sur l'échantillon de 100 mg noyé dans du nujol. La valeur de la densité optique retenue a été la moyenne des deux résultats obtenus. Nous avons ainsi tracé la courbe reliant la valeur de la densité optique à celle de la concentration (fig. 13) on constate que la loi de BEER est bien suivie. L'incertitude est en valeur relative inférieure à 10 %.

## 2.2. Interprétation des résultats

### *2.2.1. Adsorption du dioxyde de carbone*

Les cinétiques d'adsorption sur la zéolithe 4 A et 5 A sont très différentes mais les caractéristiques de l'équilibre thermodynamique ne sont pas trop éloignées. On trouve que l'accord entre la théorie et l'expérience est le meilleur pour le modèle d'adsorption localisée avec interactions. Les courbes théoriques sont reportées en traits continus sur les figures représentatives des points expérimentaux (figures 5, 6, 7, 8)

La figure 14 représente, à température et pression données, la courbe de distribution des cavités en fonction de leur remplissage. L'évolution de cette courbe, avec la pression, est également présentée sur cette figure.

Comme précédemment, il est possible de déduire des expressions théoriques les valeurs de la constante de Henry et de la constante d'interactions pour chaque cas. (tableau n° 4)

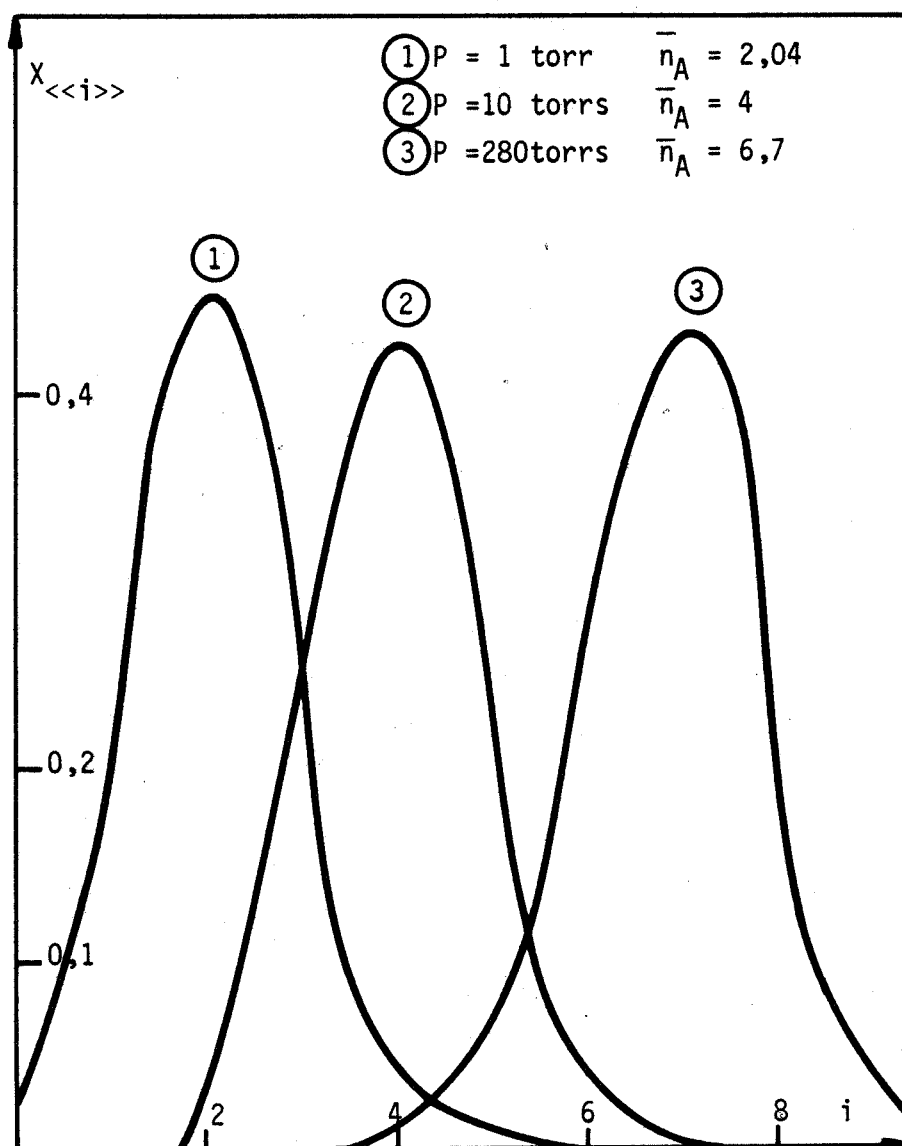


Figure II-14 : Loi de distribution ( $\text{CO}_2$  sur la zéolithe 4A)

T(K)	$K_A(\text{torr}^{-1})$	A
263	105	- 4,75
295	9	- 3,3
313	3	- 3,3
330	0,6	- 1,9

Tableau n° 4 - Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur la zéolithe 4A

L'évolution de la constante de Henry avec la température permet de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption à recouvrement limite nul, en calculant la pente de la droite représentative de  $\text{Log } K_A = f(\frac{1}{T})$  (figure 15). On trouve ainsi une chaleur isostérique égale à -12 kcal par mole de dioxyde de carbone sur la zéolithe 4A, ce qui est en très bon accord avec nos propres résultats microcalorimétriques et ceux de la littérature (53, 60).

L'ensemble des résultats théoriques (modèle localisé) et expérimentaux. (forte chaleur d'adsorption, et en absorption infra-rouge le déplacement de la bande  $\lambda_3$  du dioxyde de carbone adsorbé vers celle du solide) donne à penser que l'état de la molécule de dioxyde de carbone adsorbé est proche de l'état solide. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude des degrés de liberté de la molécule adsorbée grâce à des évaluations d'entropie (53).

### 2.2.2. Adsorption de l'éthane $\text{C}_2\text{H}_6$

Les courbes théoriques les mieux adaptées aux résultats expérimentaux sont tracées sur les figures 9, 10, 11. Elles correspondent à une adsorption localisée avec interactions répulsives entre molécules adsorbées, les valeurs des différentes constantes sont reportées dans le tableau n° 5.

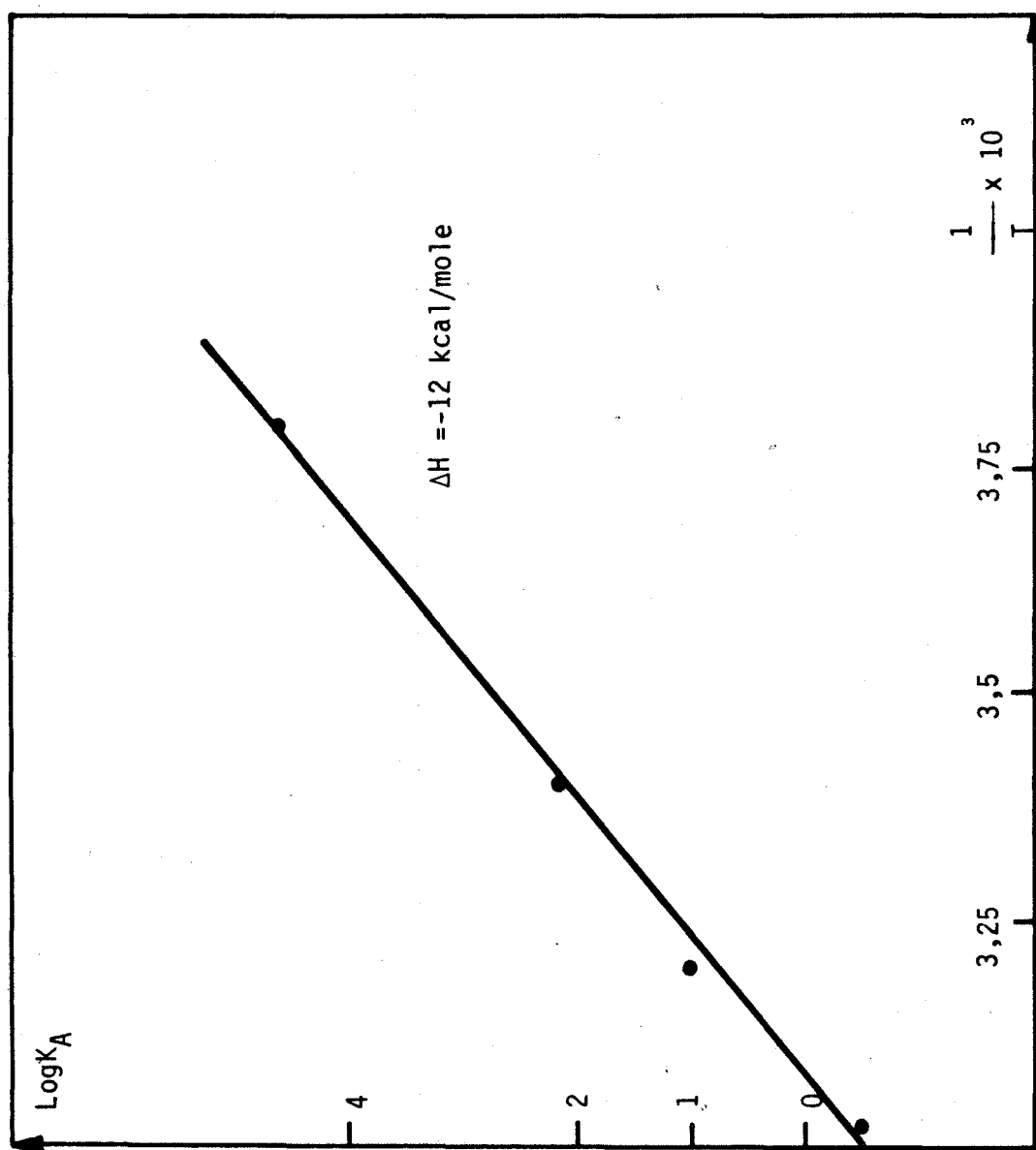


Figure II-15 : Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur la zéolithe 4A

T(K)	$K_A(\text{torr}^{-1})$	A
363	0,006	- 1,8
295	0,045	- 1,4
313	0,018	- 0,7

Tableau n° 5 -  $C_2H_6$  sur 4A

La cinétique d'adsorption étant trop lente, une étude microcalorimétrique n'a pu être effectuée.

On peut, néanmoins, tracer la droite représentative de la fonction  $\lg K_A = f(\frac{1}{T})$  dont la pente représente la chaleur isostérique d'adsorption de l'éthane sur la zéolithe 4A à remplissage nul. (figure 16)

### 3. ADSORPTION SUR LA ZEOLITHE 13X

#### 3.1. Etude expérimentale

Le travail a été conduit au moyen d'une thermo-balance "CAHN RH" sur des échantillons de 100 mg de zéolithe 13X fournis par la Société "MERCK". Les gaz utilisés de pureté N48 (AIR LIQUIDE) ont été (comme pour la zéolithe 4A) le dioxyde de carbone  $CO_2$  et l'éthane  $C_2H_6$ .

L'activation de la zéolithe est effectuée durant plusieurs heures à  $350^\circ C$  sous vide dynamique inférieur à  $10^{-3}$  torr.

La zéolithe 13X ayant des ouvertures beaucoup plus grosses que la zéolithe 4A, les cinétiques d'adsorption sont beaucoup plus rapides, les isothermes représentées pour chacun des deux gaz (figures 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24) ont été obtenues point par point sans dégazage après chaque équilibre. On observe des isothermes monotones de même nature que celles rencontrées pour les zéolithes A dans le cas de dioxyde de carbone, par contre, il apparaît un léger point d'inflexion au début de chaque isotherme d'adsorption de l'éthane.



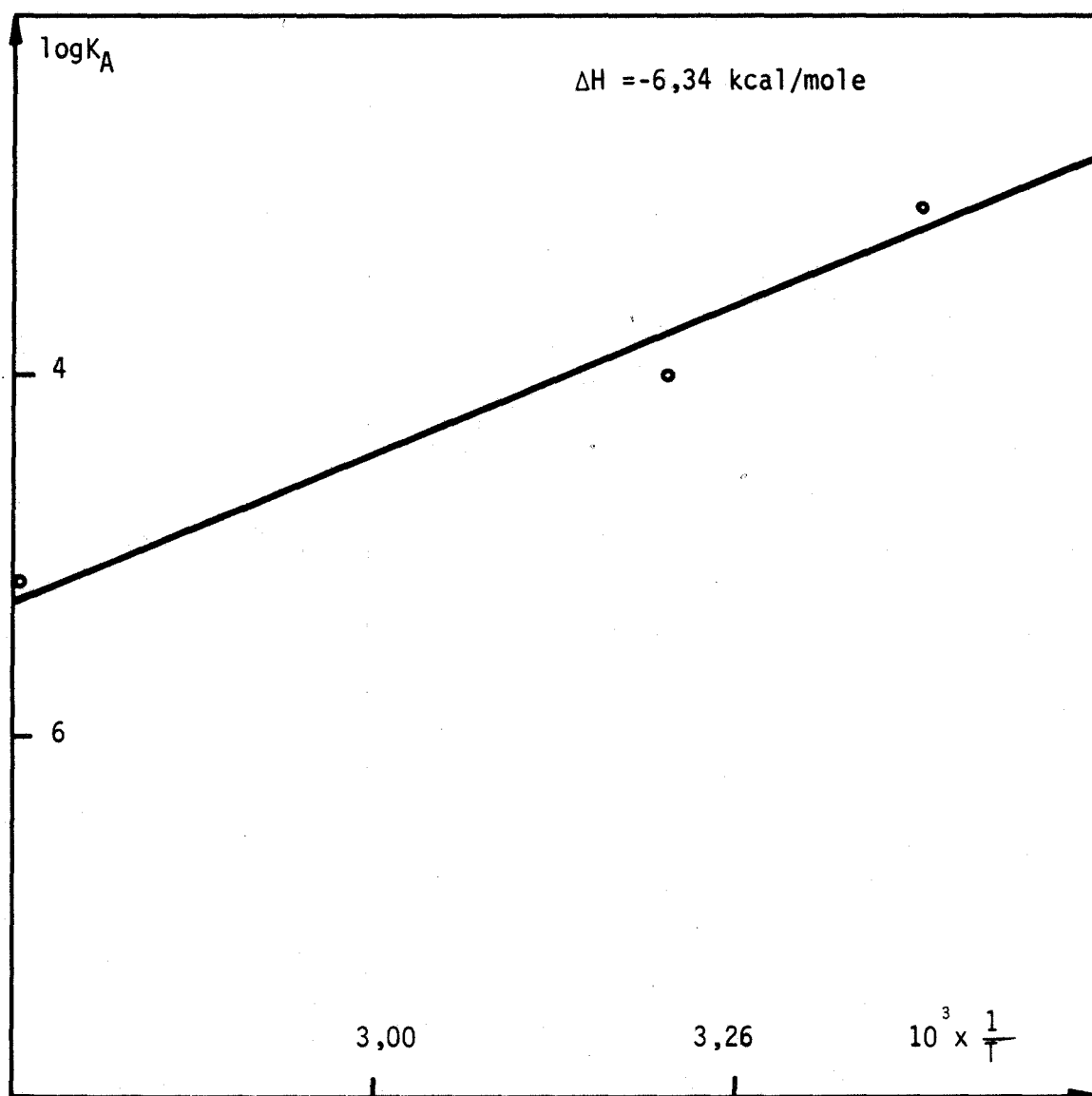
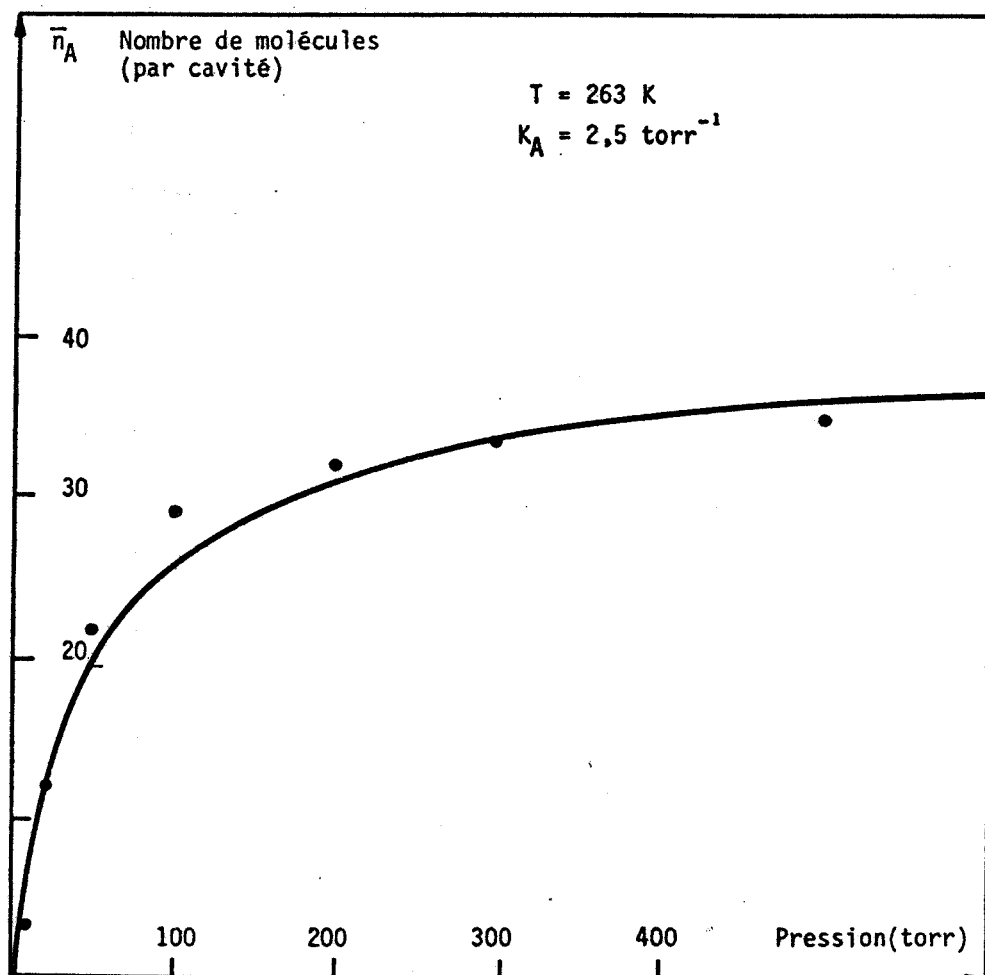
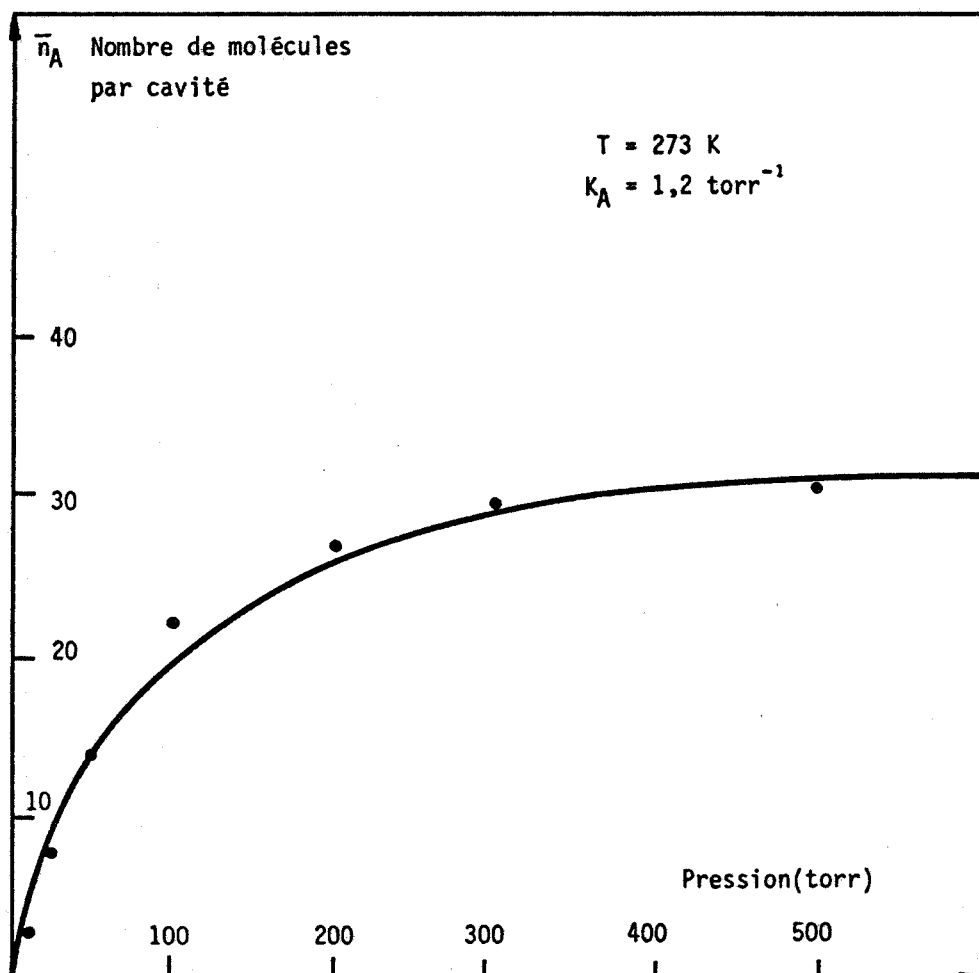
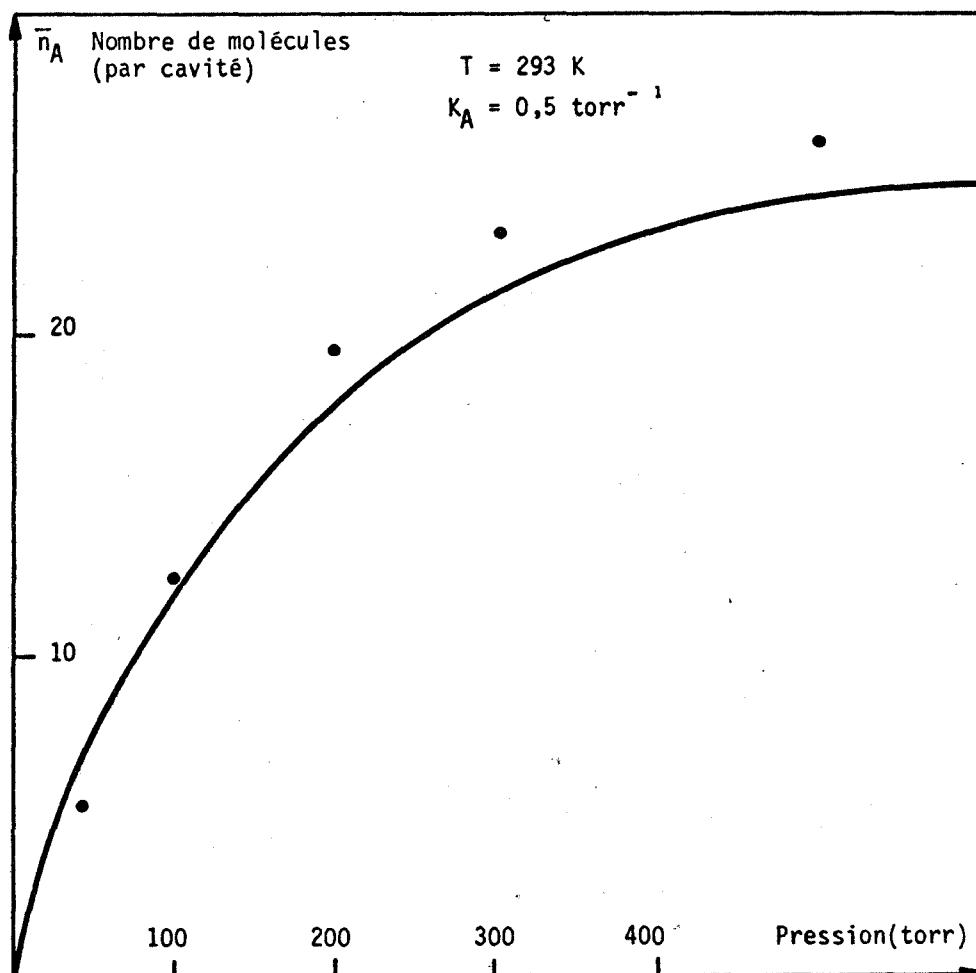
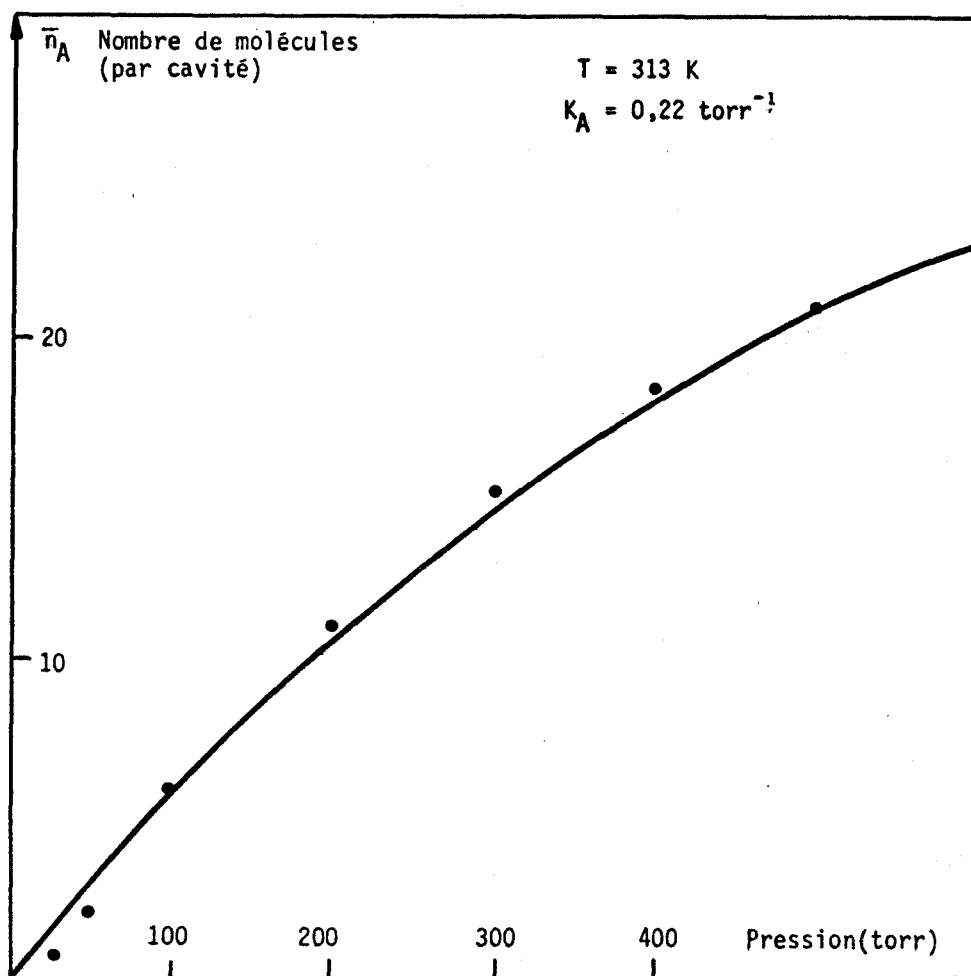
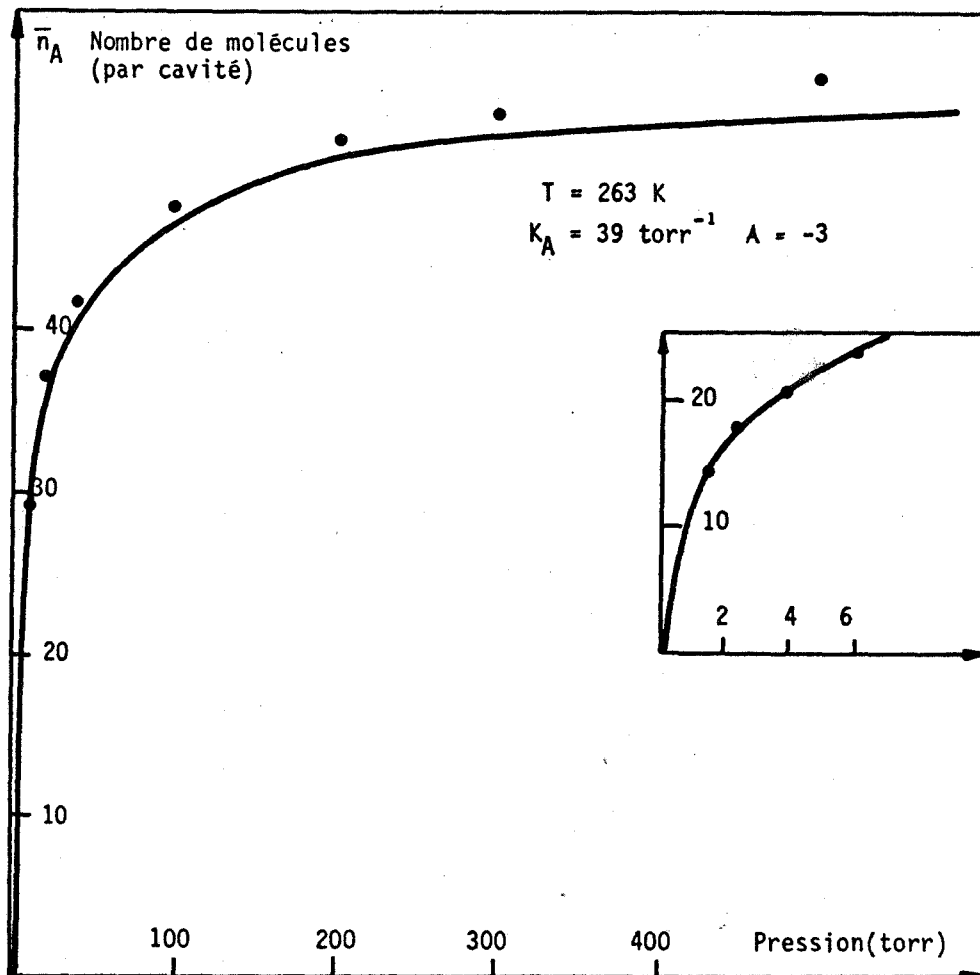
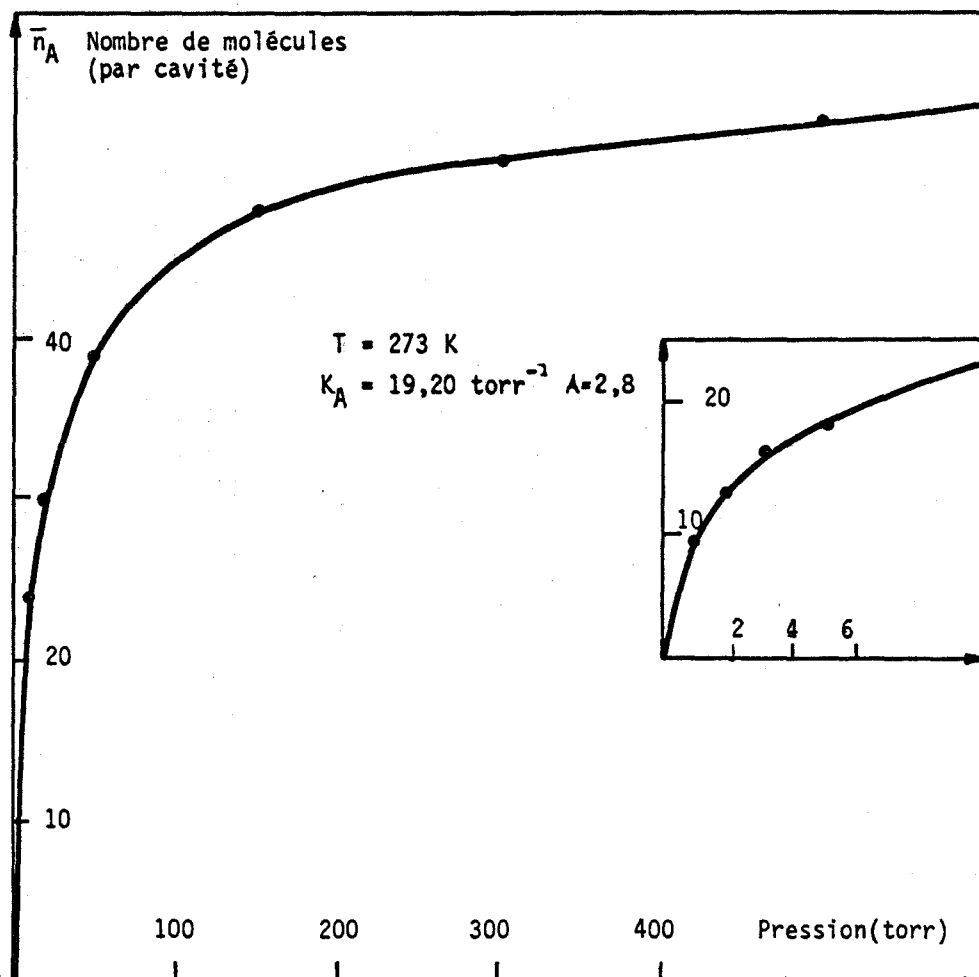


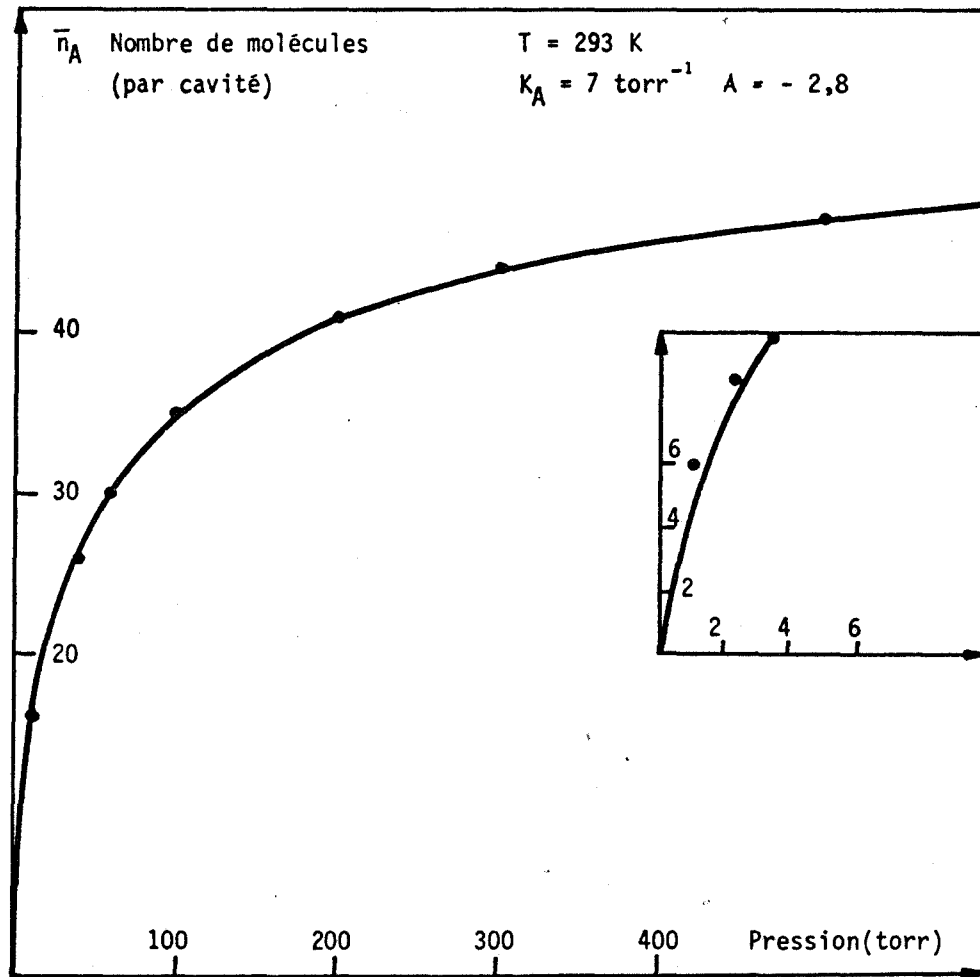
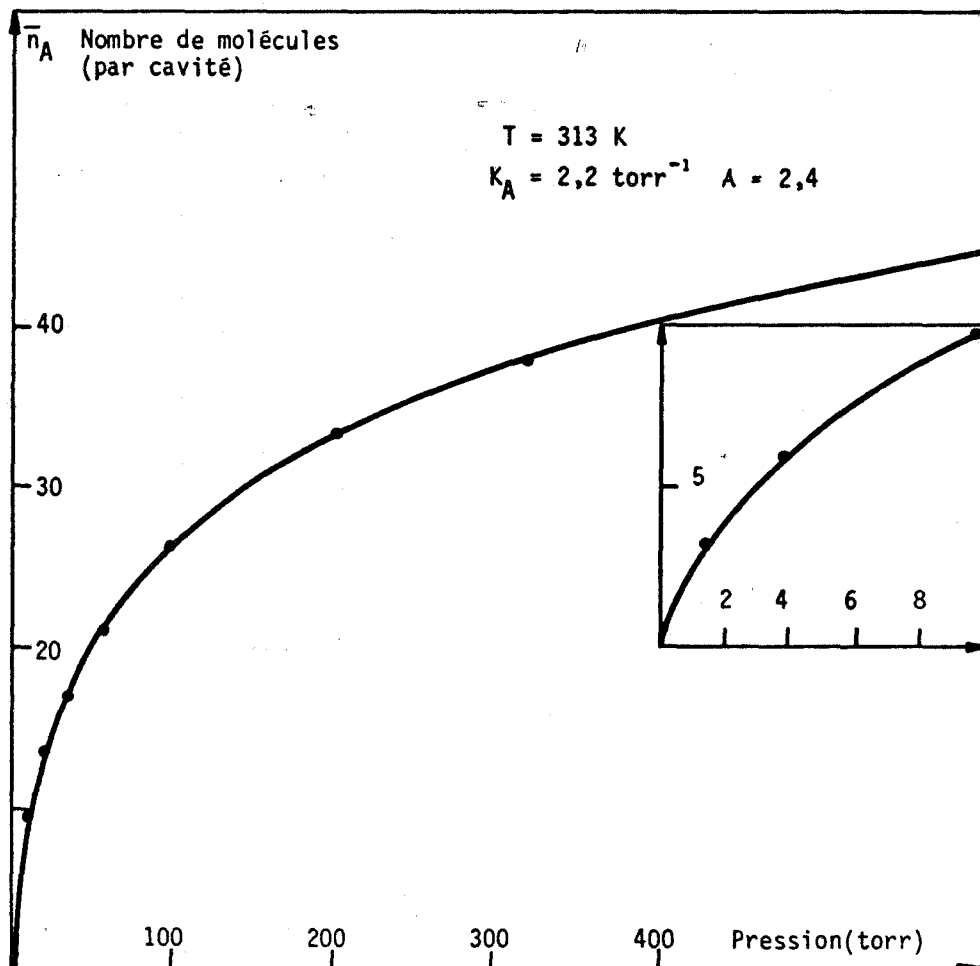
Figure II 16 :

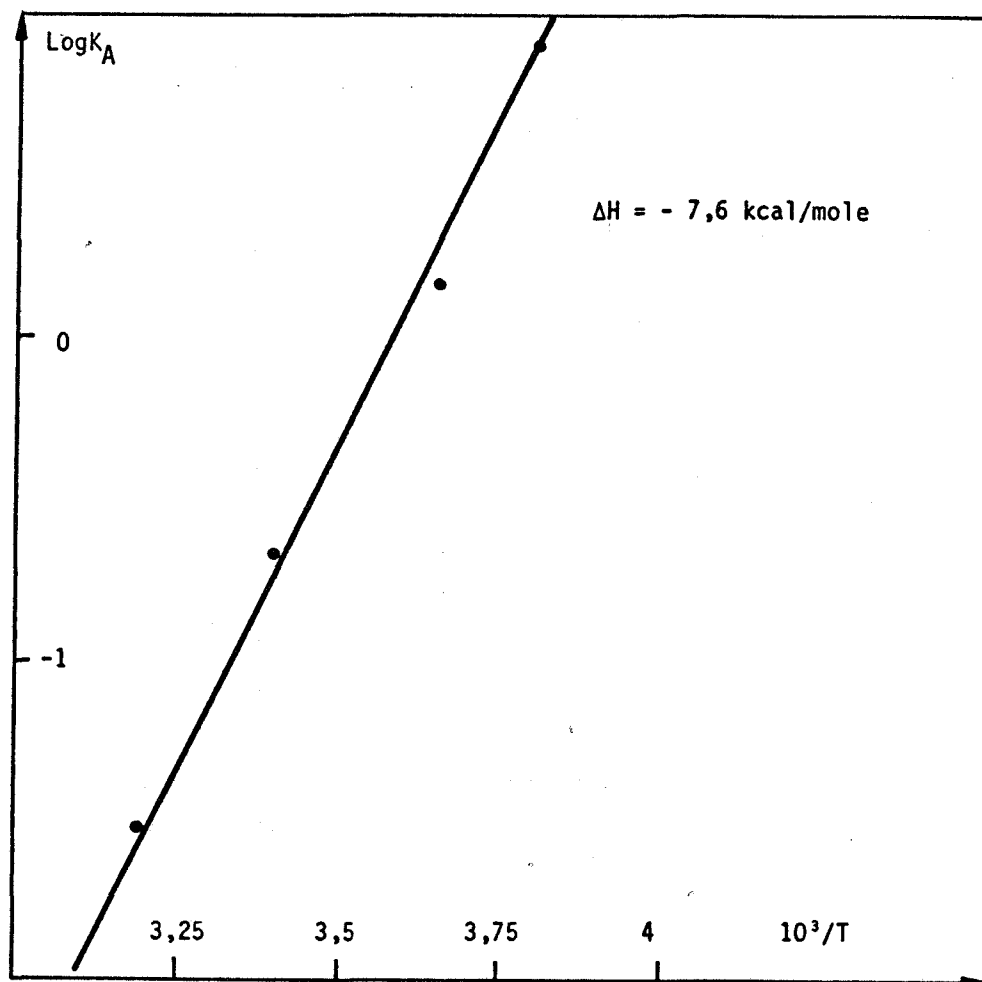
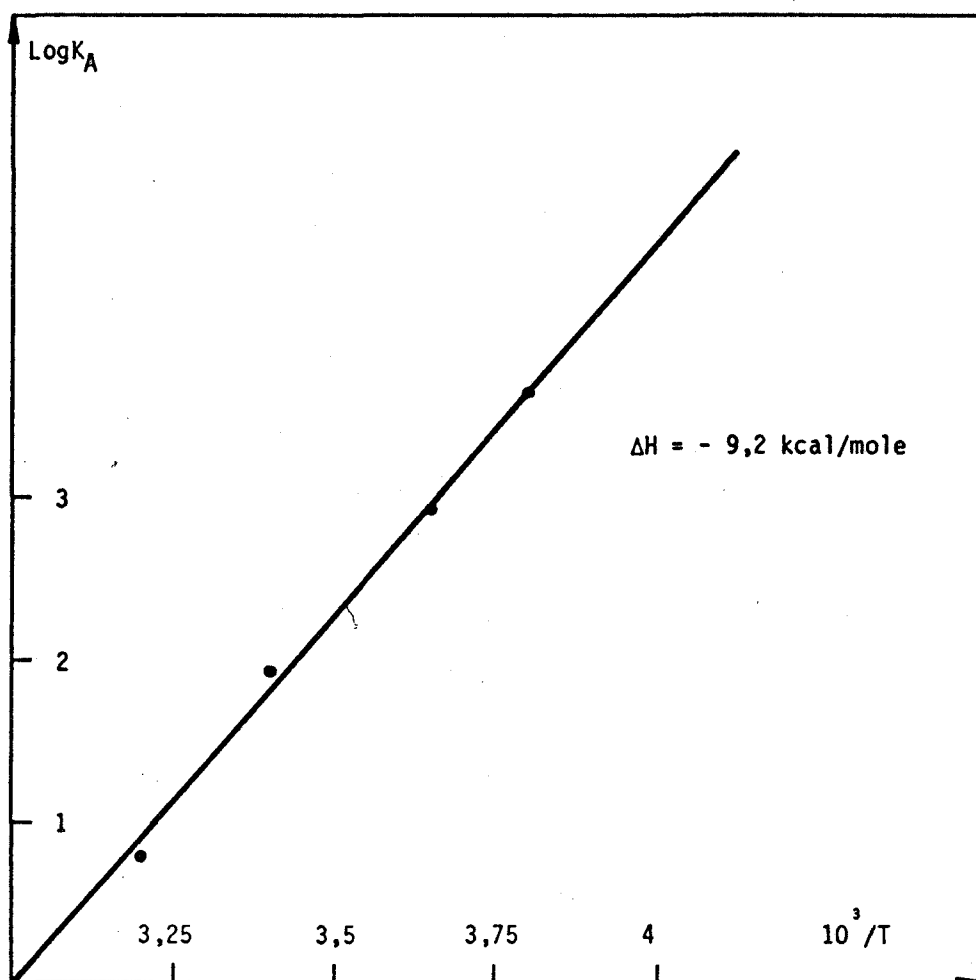
Adsorption de  $C_2H_6$  sur la zéolithe 4 A

Figure II 17 : Adsorption de  $\text{C}_2\text{H}_6$  sur 13 XFigure II-18 : Adsorption de  $\text{C}_2\text{H}_6$  sur 13 X.

Figure II 19 : Adsorption de  $\text{C}_2\text{H}_6$  sur 13 XFigure II-20 : Adsorption de  $\text{C}_2\text{H}_6$  sur 13 X

Figure II-21 : Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur 13 XFigure II-22 : Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur 13 X

Figure II-23 : Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur 13 XFigure II-24 : Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur 13 X

Figure II-26 : Adsorption de  $\text{C}_2\text{H}_6$  sur 13 XFigure II-25 : Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur 13 X

### 3.2. Interprétations des résultats

#### 3.2.1. *Adsorption du dioxyde de carbone*

Une cavité étant représentée par une super cage  $\alpha$  de volume  $6600 \text{ \AA}^3$  on établit, à l'aide des données cristallographiques, la relation suivante (15) :

$$1 \text{ nmole/g} = 13,4 \text{ molécule/cavité}$$

Le nombre maximal de molécules que peut contenir une cavité est égal à 84.

La connaissance de ces deux paramètres, ajoutée à celle des paramètres déterminés au début du chapitre (covolume, pression interne...) permet de tester les modèles théoriques proposés. Les différentes courbes obtenues ont été tracées en traits continus sur les figures. Les résultats expérimentaux sont représentés par des points sur ces mêmes figures.

L'accord le plus satisfaisant est réalisé quelle que soit la température avec des modèles localisés, prenant en compte des répulsions entre molécules adsorbées.

Les valeurs des constantes de Henry et d'interactions obtenues figurent au tableau n° 6

T(K)	$K_A(\text{torr}^{-1})$	A
263	39	- 3
273	19,2	- 2,8
293	7	- 2,8
313	2,2	- 2,4

Tableau n° 6 - Adsorption de  $\text{CO}_2$  sur la zéolithe 13X

On constate un accord presque parfait entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux, l'évolution de la constante de Henry en fonction de la température permet de déduire la valeur de la chaleur d'adsorption à taux de recouvrement nul (figure 25). On trouve ainsi une chaleur égale à - 9,6 kcal/mole légèrement inférieure à celle déterminée expérimentalement par d'autres auteurs ( $\Delta H_{iso} = - 11$  kcal/mole) (61).

### 3.2.2. Adsorption de l'éthane $C_2H_6$

Le covolume de l'éthane étant égal à  $106 \text{ \AA}^3$ , une cavité contient au maximum un nombre de molécules  $n_A$  égal à 62.

Le tableau n° 1 résume les valeurs des autres constantes de l'équation d'état de la phase adsorbée.

On ne peut arriver à un accord acceptable avec l'expérience ni dans le cas d'une adsorption localisée avec une constante d'interaction variable ni dans le cas d'une adsorption délocalisée tenant compte des termes de pression interne et de covolume. En particulier, le calcul ferait apparaître alors pour les faibles constantes de Henry (seules compatibles avec les résultats expérimentaux) un point d'inflexion marqué pour un taux de remplissage de 0,25. L'accord le plus satisfaisant est obtenu en annulant le terme de pression interne  $f$ , les courbes théoriques ainsi établies sont reproduites sur les graphes expérimentaux, (figures 17, 18, 19, 20), l'accord est satisfaisant sur une grande étendue des taux de remplissage (erreur relative nettement inférieure à 8 %).

On peut faire à ce propos les deux remarques suivantes :

#### Remarque 1

L'équation d'état de Van der Waals est l'expression macroscopique du modèle statistique en sphère rigide dont les hypothèses sont les suivantes :

$$\begin{aligned} u(r) &= + \infty & r < \sigma \\ u(r) &= - \epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 & r > \sigma \end{aligned}$$

Seules les forces d'attraction sont prises en compte dans ce modèle, une diminution du terme de pression interne  $f$  pourrait trouver son origine dans l'existence de forces de répulsion importantes.



Remarque 2

Du modèle statistique précédent, on peut déduire :

$$\epsilon = \frac{f}{b} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{\epsilon}{k} = \frac{27}{8} T_c$$

Pour l'éthane, on obtient  $\frac{\epsilon}{k} = 1039 \text{ K}$

Cette valeur est très éloignée de celle indiquée par RUTHVEN et Coll (21) à savoir  $\frac{\epsilon}{k} = 243 \text{ K}$

Le calcul mené avec cette nouvelle valeur conduit à un accord satisfaisant entre le modèle théorique délocalisé et les résultats expérimentaux (accord comparable à celui obtenu par  $f = 0$ ).

Si cette valeur de  $\epsilon$  est justifiée a priori, seul un paramètre, la constante de Henry  $K_A$ , est alors utilisé pour affiner le modèle.

T(K)	$K_A(\text{torr}^{-1})$
263	2,5
273	1,2
293	0,5
313	0,22

Tableau n° 7. Adsorption de  $C_2H_6$  sur la zéolithe 13X

L'évolution de la constante de Henry avec la température conduit à une chaleur isostérique d'adsorption égale à  $-7,6 \text{ kcal/mole}$ , ce qui est confirmé expérimentalement par d'autres auteurs (65).

## - Chapitre III -

**ADSORPTION DE MÉLANGES GAZEUX SUR LES ZÉOLITHES 4 A ET 5 A****1. APPLICATION DES MODELES THEORIQUES A CERTAINS RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA LITTERATURE****1.1. Rappels sur les propriétés des gaz purs - dioxyde de carbone - Ethane - n. Butane**

Les résultats expérimentaux de GLESSNER et MYERS (45) concernant l'adsorption de gaz sur la zéolithe 5 A ont été étudiés dans le chapitre précédent. Ces résultats peuvent être interprétés par des modèles théoriques d'adsorption localisée avec interactions répulsives en phase adsorbée. Le tableau n° 1 résume les caractéristiques des courbes pour chacun des deux gaz.

T=308 K	$n_A$	A(interactions)	$\frac{\Delta G_{A1}^0}{kT}$	$K_A(\text{torr}^{-1})$
CO <sub>2</sub>	9	- 1	3,59	0,6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7	- 0,7	6,05	0,03
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3	- 0,5	1,2	14

Tableau n° 1 : Adsorption sur la zéolithe 5 A

**1.2. Adsorption du mélange dioxyde de carbone - n.butane**

Ces auteurs ont étudié expérimentalement les équilibres entre le mélange gazeux dioxyde de carbone - n éthane et la zéolithe 5 A à 308 K sous une pression totale de 95 torrs. La méthode utilisée est une mesure par volumétrie des quantités de gaz désorbées de l'échantillon après réalisation de l'équilibre thermodynamique.

Les points expérimentaux qu'ils ont obtenus sont reportés sur la figure 1, les coordonnées choisies (nombre de molécules par cavité et fraction molaire en phase adsorbée) s'expliquent par la grande sélectivité de la zéolithe 5 A vis-à-vis de l'un des deux gaz : la fraction molaire en phase gazeuse ne peut être utilisée car une variation de celle-ci de 0 à 0,01 pour le constituant le plus facilement adsorbé entraîne une variation de 0 à 1 en phase adsorbée.

L'interprétation théorique de ces résultats peut se faire par la théorie I.A.S.T. exposée au cours du premier chapitre (I242 a) nous proposons une autre interprétation fondée sur les modèles théoriques d'adsorption d'un mélange gazeux sur une zéolithe établis dans le chapitre III.

La connaissance des paramètres des gaz purs (tableau 1) permet de tracer à priori les courbes théoriques dans le cas où la constante d'interaction  $C$  du mélange ternaire est prise égale à zéro. Les isothermes théoriques ainsi obtenus ( $C=0$ ) sont reportées sur la figure 1 ; l'accord étant parfait, la justification se trouve faite à postériori d'annuler la constante  $C$ .

### 1.3. Adsorption du mélange dioxyde de carbone - éthane

Les points expérimentaux de GLESSNER et MYERS sont reportés sur la figure 2. Sur cette même figure, les courbes théoriques des isothermes d'adsorption de chacun des deux gaz ont été tracées à priori en choisissant la constante d'interaction  $C$  nulle. L'accord est à nouveau très satisfaisant dans tout le domaine de remplissage étudié.

### 1.4. Etude des lois de répartition

Notre modèle permet de prévoir les nombres moyens de molécules fixées pour chacun des deux gaz en équilibre avec une zéolithe à une température et sous des pressions partielles connues ; de plus, il nous donne accès à la répartition de ces molécules au sein des cavités. Nous donnerons un exemple d'application au cas où le système est constitué de la zéolithe 5 A en présence du mélange gazeux de dioxyde de carbone et d'éthane.

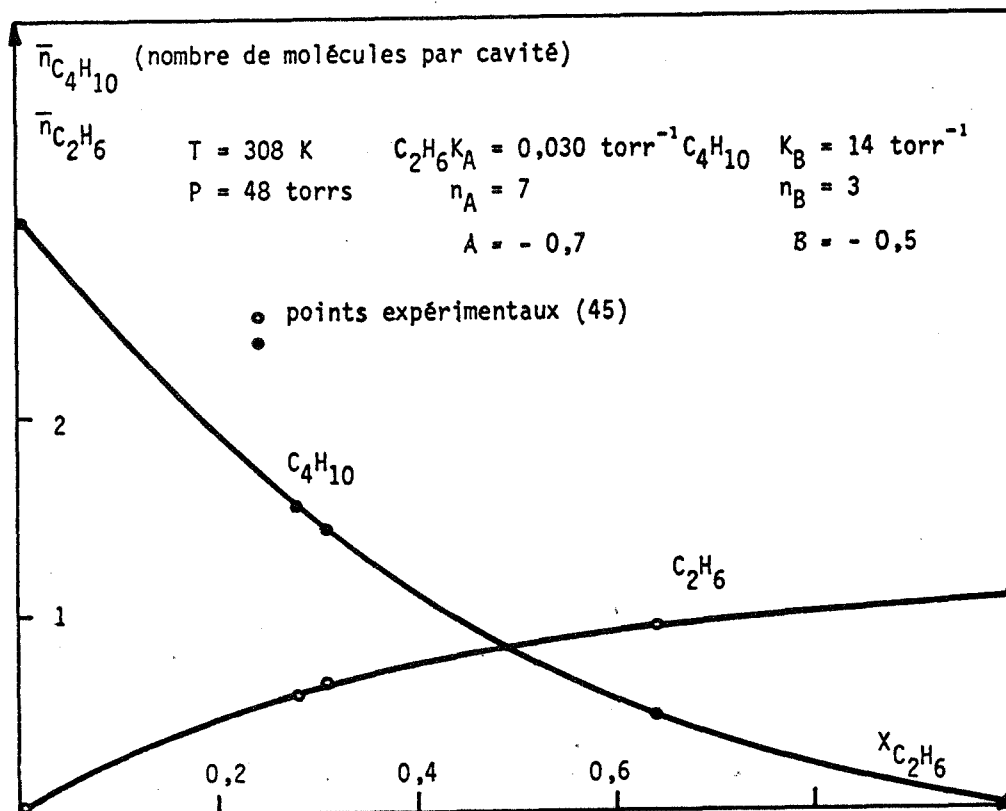
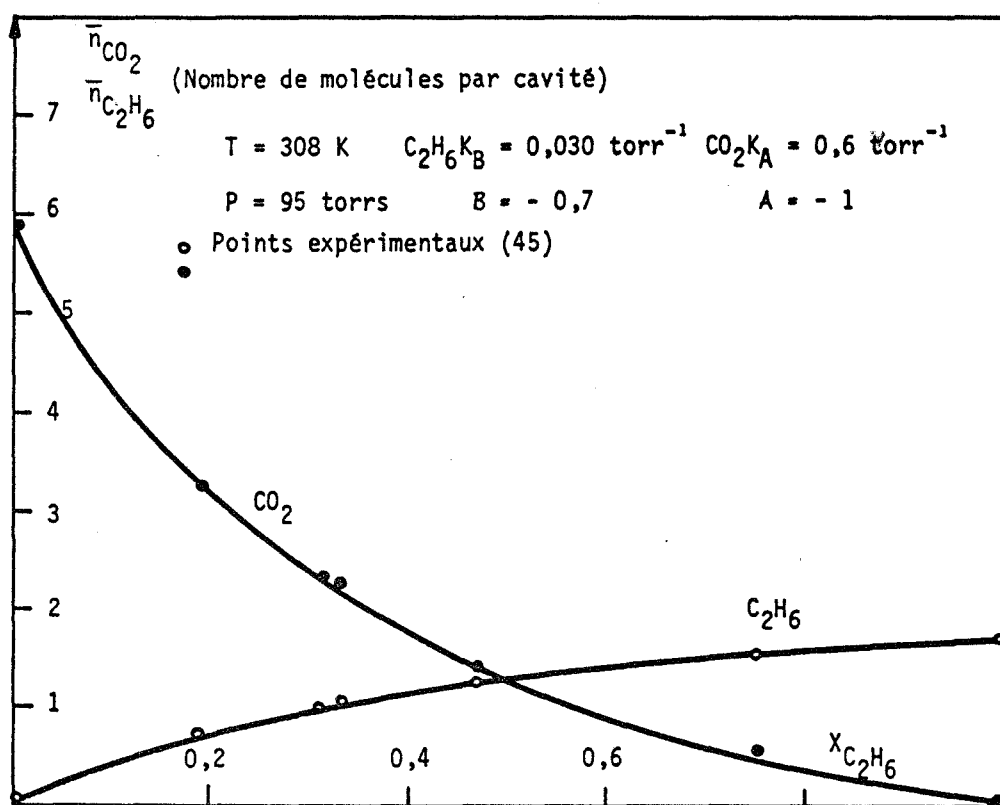
Figure III-1 : Adsorption du mélange  $C_2H_6$ - $nC_4H_{10}$  sur la zéolithe 5AFigure III-2 : Adsorption du mélange  $CO_2$ - $C_2H_6$  sur la zéolithe 5A



Tableau n° 3

$$P_{CO_2} = 5 \text{ torrs}$$

$$P_{C_2H_6} = 90 \text{ torrs}$$

$$\bar{n}_{CO_2} = 1,424 \text{ molécule/cavité}$$

$$\bar{n}_{C_2H_6} = 1,198 \text{ molécule/cavité}$$

Pourcentage de cavités <<i,j>>

j \ i	0	1	2	3	5	6	7	8	9
0	2,45	7,19	7,85	3,99	1,03	0,14	0,01	0,00	0,00
1	6,62	16,05	13,84	5,57	1,16	0,13	0,01		
2	6,29	10,87	6,57	1,82	0,25	0,02	0,00		
3	2,72	2,82	0,98	0,14	0,01	0,00			
4	0,58	0,40	0,09	0,01	0,00				
5	0,06	0,03	0,09	0,00			CO <sub>2</sub> →		
6	0,00	0,00	0,00				↓ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
7	0,00								

Ces lois de répartition peuvent être représentées par des nappes de répartition dans un espace à trois dimensions ( $x_{\langle i,j \rangle}$ ,  $i$ ,  $j$ ) ou par les projections de ces nappes dans un espace à deux dimensions. Les figures 3 et 4 montrent de telles projections.

Nous remarquerons que le maximum de ces nappes se situe toujours aux points de coordonnées  $j_{\max} \sim \bar{n}_{C_2H_6}$  et  $i_{\max} \sim \bar{n}_{CO_2}$  mais le spectre de répartition reste assez étalé.

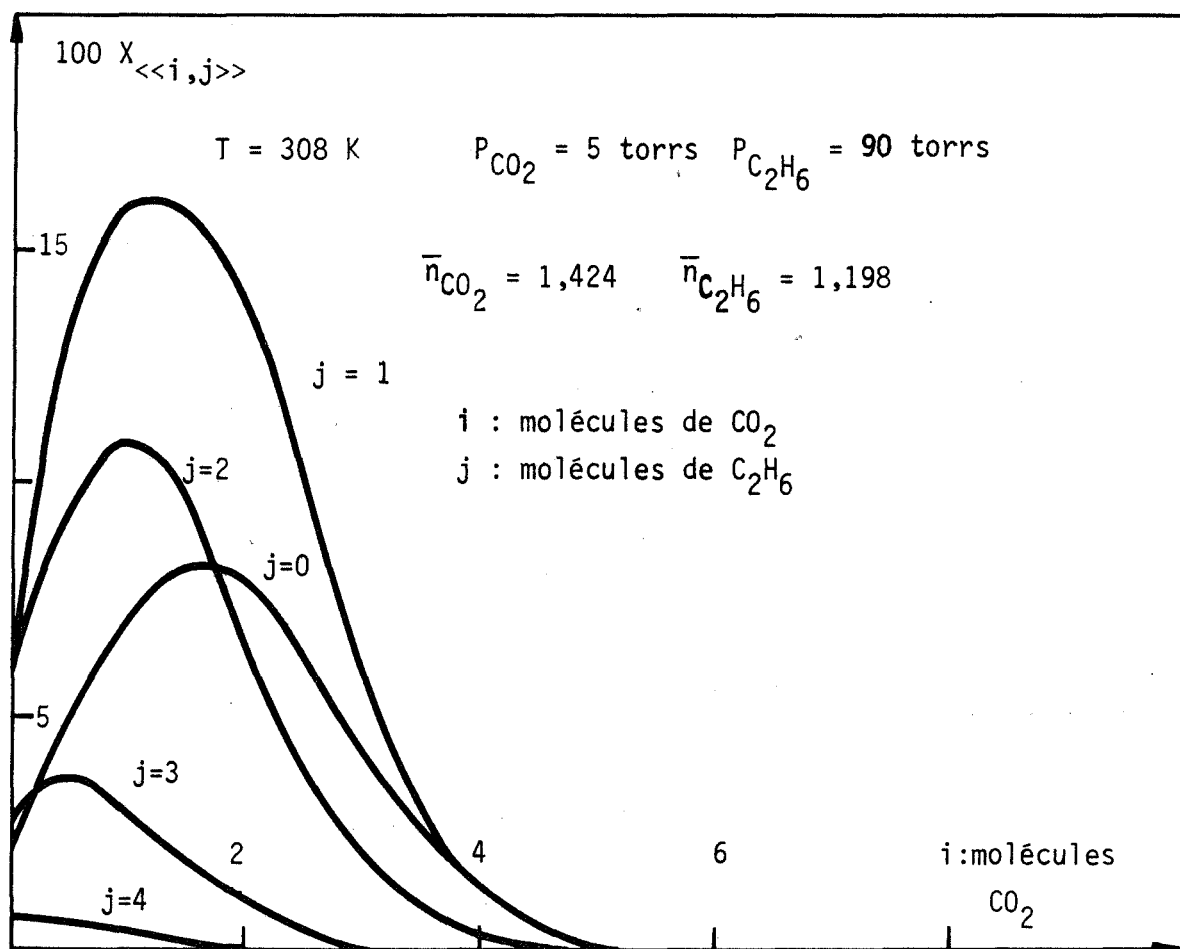


Figure III-3 : Loi de répartition du mélange  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_6$  dans la zéolithe 5A

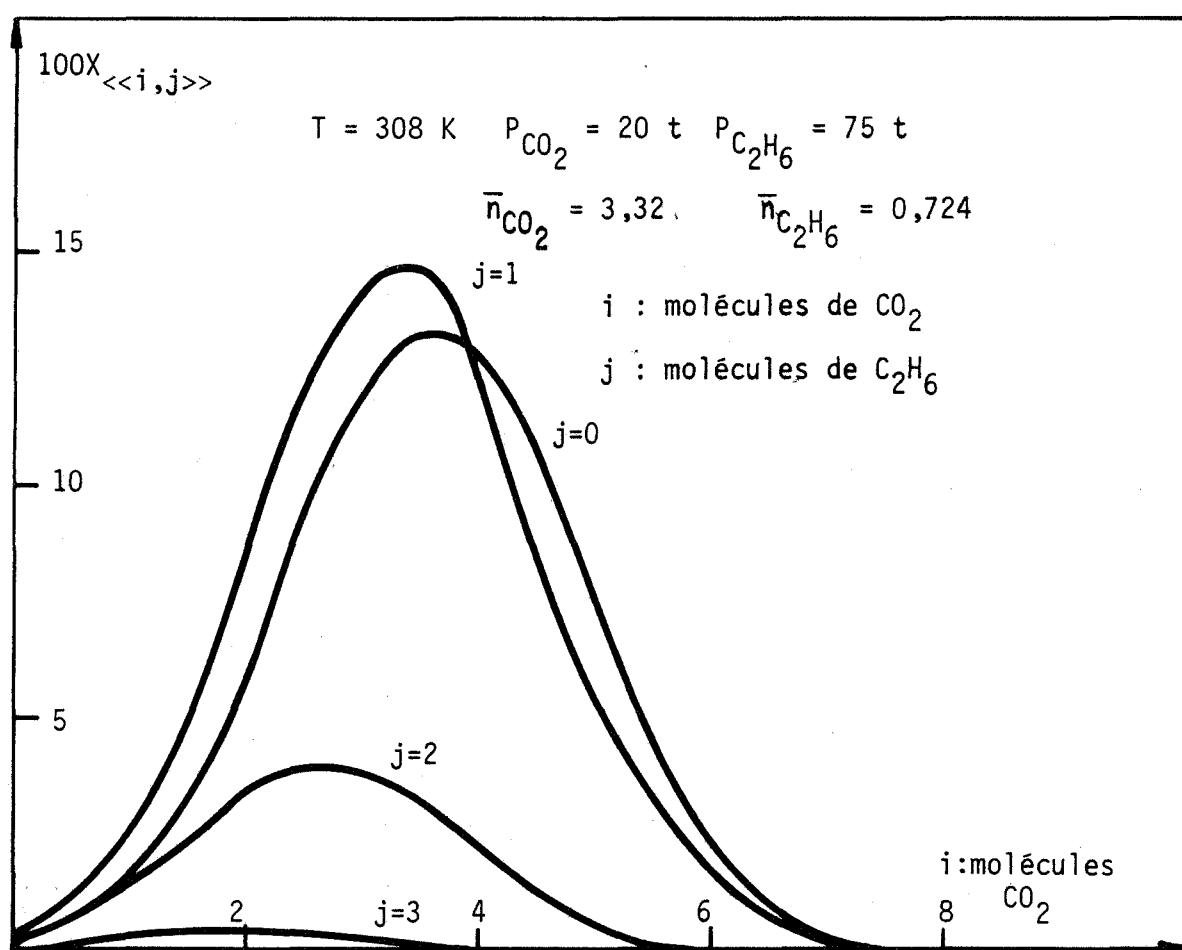


Figure III-4 : Loi de répartition du mélange  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_6$  dans la zéolithe 5A



## 2. ADSORPTION DU MELANGE DIOXYDE DE CARBONE - ETHANE SUR LA ZEOLITHE 4 A

### 2.1. Mode opératoire et résultats expérimentaux

Nous avons effectué l'étude des équilibres d'adsorption du mélange gazeux  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$  sur la zéolithe 4A suivant le mode opératoire décrit au chapitre IV (utilisations complémentaires des mesures thermogravimétriques et de dosage discontinu par absorption infra-rouge en phase adsorbée).

L'étude thermogravimétrique a été menée sur des échantillons de 100 mg de zéolithe 4 A fournie par la société "UNION CARBIDE" à l'aide de la thermobalance "CAHN RH". Les gaz utilisés sont ceux de la société "AIR LIQUIDE" de pureté N 48. La température constante a été maintenue à 295 K et la pression totale égale à 500 torrs.

La quantité de dioxyde de carbone adsorbé a été dosée suivant la méthode d'absorption infra-rouge grâce à la courbe d'étalonnage établie précédemment (V 213), les résultats indiqués (tableau n° 4) sont la moyenne pour chaque point de deux prises d'essai sur un même échantillon noyé dans le Nujol. La difficulté des mesures comme pour le cas du gaz pur (mise à part la précision moyenne de la méthode de dosage par absorption infra-rouge) provient de la cinétique très lente d'adsorption de l'éthane sur la zéolithe 4 A, ce qui peut entraîner des erreurs notables sur la détermination des paliers d'équilibre.

$P_{\text{CO}_2}(\text{torr})$	$P_{\text{C}_2\text{H}_6}(\text{torr})$	densité optique	$\bar{n}_{\text{CO}_2}$	$\bar{n}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$X_{\text{CO}_2}$
500	0		0,4	0	1
1,98	498,02	0,32	2,45	1,03	0,71
1,54	498,46	0,30	2,35	1,3	0,64
1,49	498,51	0,26	2	1,54	0,57
1,35	498,65	0,24	1,8	1,78	0,5
1,01	498,99	0,21	1,4	2,41	0,37
0,58	499,42	0,13	0,6	2,92	0,18
0	500	0	0	3,2	0

Tableau n° 4

Nous avons représenté les points expérimentaux  $\bar{n}_{\text{CO}_2} = f(x_{\text{CO}_2})$  et  $\bar{n}_{\text{C}_2\text{H}_6} = f(x_{\text{CO}_2})$  sur la figure 5, seules ces coordonnées étant utilisables pour un tel mélange.

## 2.2. Interprétation théorique des isothermes d'adsorption du mélange dioxyde de carbone - Ethane sur la zéolithe 4 A

### *2.2.1. Constantes d'adsorption des gaz purs*

La comparaison entre les isothermes d'adsorption théoriques et expérimentales du dioxyde de carbone et de l'éthane sur la zéolithe 4 A nous a permis de conclure à des modèles localisés avec interactions. Les valeurs des différentes constantes que l'on peut déduire de ces modèles sont consignées dans le tableau n° 5 pour les deux isothermes à 295 K.

T=295 K	$K_A(\text{torr}^{-1})$	A	$\frac{\Delta G_A^\circ}{kT}$	$n_A$ (molécules par cavité)
CO <sub>2</sub>	9	- 3,3	2,93	9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,045	- 1,4	6,24	7

Tableau n° 5

### *2.2.2. Interprétation des résultats*

On peut, à l'aide de l'expression théorique du tableau III 2 caractéristique de l'adsorption d'un mélange localisé, tracer les deux isothermes d'adsorption  $\bar{n}_{\text{CO}_2} = f(x_{\text{CO}_2})$  et  $\bar{n}_{\text{C}_2\text{H}_6} = f(x_{\text{C}_2\text{H}_6})$  pour la température de 295 K et sous la pression totale de 500 torrs en supposant nulle à priori la constante d'interaction C.

Les courbes obtenues sont reportées en trait continu sur la figure 5. Un écart important apparaît pour des fractions molaires en dioxyde de carbone adsorbé supérieures à 0,65.

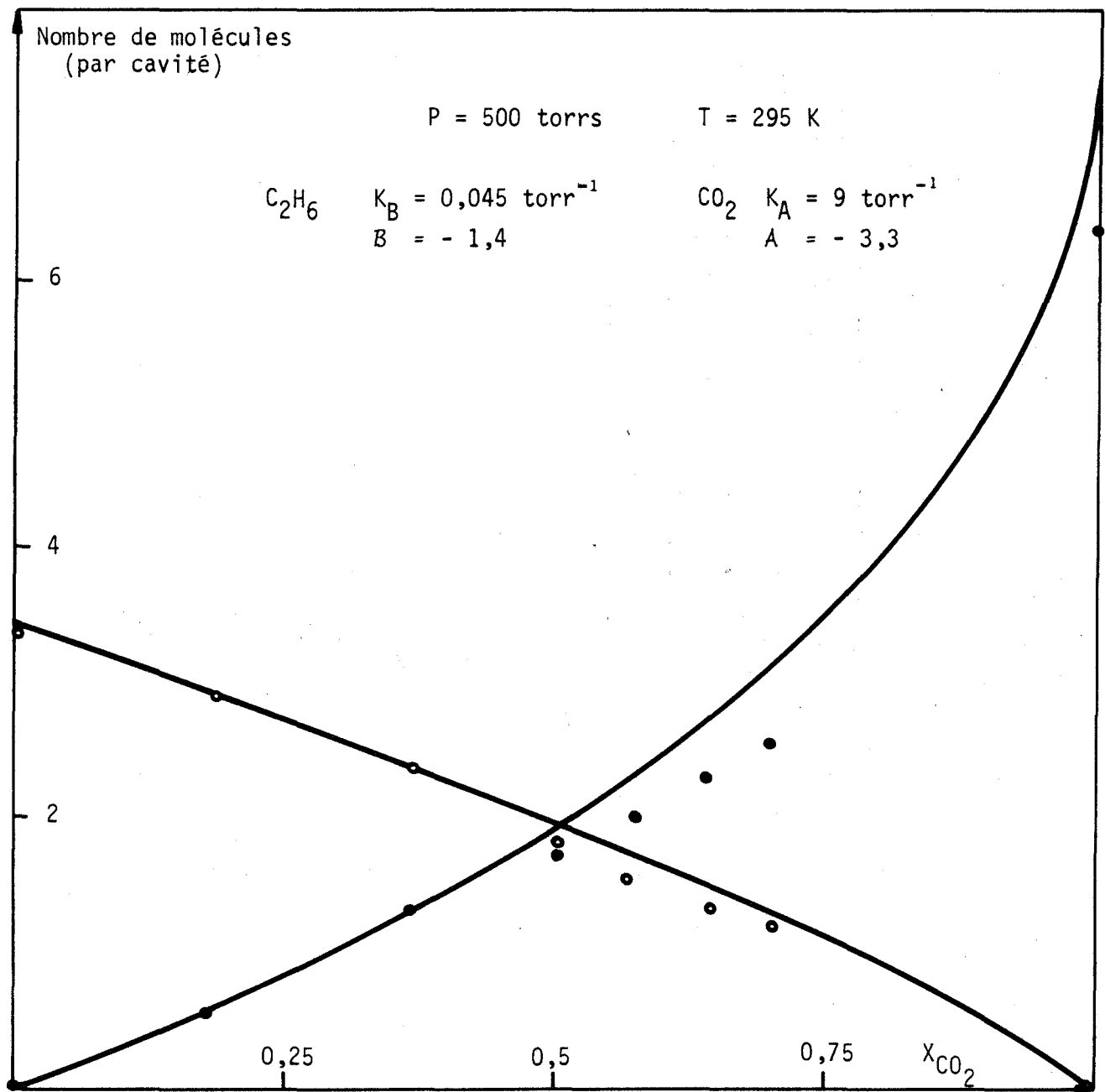


Figure III-5 : Adsorption du mélange  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$  sur la zéolithe 4A

Cet écart peut avoir trois causes ; les deux premières étant certainement les plus importantes :

1 - Les isothermes théoriques d'adsorption de chacun des gaz purs ne coïncident pas parfaitement avec les résultats expérimentaux sur toute la gamme de pression étudiée (0 à 500 torrs) ; en particulier la divergence observée entre théorie et expérience pour des pressions supérieures à 300 torrs explique l'écart observé sur le diagramme du mélange pour  $X_{\text{CO}_2} = 1$  c'est-à-dire  $P_{\text{CO}_2} = 500$  torrs.

Ces erreurs n'intervenaient pas lors de l'étude du même mélange en équilibre avec la zéolithe 5 A sous une pression totale de 95 torrs à 308 K car la correspondance était nettement meilleure pour cette gamme de pression entre théorie et résultats expérimentaux pour chacun des gaz purs.

2 - Les points expérimentaux sont entachés d'une erreur certaine, vue la précision actuellement encore médiocre, de la méthode de dosage en phase adsorbée, et les difficultés d'obtention du points d'équilibre précis (cinétique lente).

3 - Rien ne justifie de choisir à priori la constante d'interaction  $C$  nulle, seule une bonne coïncidence entre théorie et expérience permet à posteriori cette justification. Il est évident que l'adaptation d'un modèle théorique aux résultats expérimentaux est en relation directe avec le nombre de paramètres ajustables, il serait néanmoins illusoire d'introduire un trop grand nombre de paramètres non contrôlables expérimentalement.

Malgré ces diverses causes d'erreurs, on peut cependant noter une assez bonne concordance dans l'allure générale des isothermes théoriques et expérimentales.

### Conclusion

Les deux études menées sur la zéolithe 4 A et 5 A indiquent clairement que les différents modèles proposés donnent une bonne interprétation de l'adsorption d'un mélange gazeux sur une zéolithe. La possibilité de prendre la constante d'interaction  $C$  égale à zéro permet de prévoir le comportement

d'un mélange gazeux à priori à partir des données des gaz purs.

Un affinement de toutes les étapes du processus expérimental est possible, il permettrait, grâce à l'obtention de résultats plus précis, d'ajuster au mieux, par l'intermédiaire du paramètre  $C$ , le modèle théorique proposé.

## - A N N E X E -

APPLICATION DE LA MÉTHODE DES GRANDS ÉLÉMENTS  
À L'ADSORPTION EN MULTICOUCHES

---

BRUNAUER. EMMETT et TELLER (3) ont établi une expression théorique d'isotherme d'adsorption en multicouches à partir des hypothèses suivantes :

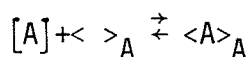
- Adsorption sur plusieurs couches
- Adsorption localisée sur des sites du solide ou sur les molécules de la couche inférieure
- Les molécules adsorbées sont identiques à celles du liquide à la même température (condensation) sauf celles de la première couche qui sont toutes dans un même état énergétique (différent de celui du liquide)
- Il n'y a pas d'interactions latérales entre molécules adsorbées.

Ces auteurs ont mené un raisonnement cinétique (équilibre dynamique entre les couches adsorbées) mais les paramètres utilisés n'ont pas de signification physique précise, seule la thermodynamique statistique permet de retrouver l'expression de l'isotherme B.E.T. en donnant une signification physique à ces différents paramètres.

Nous allons utiliser le formalisme des grands éléments de structure pour établir cette équation et retrouver les résultats de la thermodynamique statistique.

*Traitement général de l'adsorption en multicouches*

Remarquons tout d'abord que si l'adsorption localisée en monocouches du type LANGMUIR peut se représenter par l'équilibre quasi-chimique suivant :



On ne sait pas, par contre, exprimer simplement par un équilibre quasi-chimique l'adsorption localisée en multicouches.

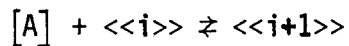
Une telle représentation peut s'effectuer en ayant recours à la notion des grands éléments de structure.

Une succession de couches à la surface d'un solide est analogue à un ensemble de piles ayant  $i$  molécules, le nombre total de ces piles est égal au nombre de sites disponibles initialement à la surface du solide (figure 1).

Nous utiliserons les notations suivantes :

- $\langle\langle i \rangle\rangle$  : pile contenant  $i$  molécules (grand élément)
- $\langle \rangle_A$  : Site d'adsorption à la surface du solide
- $N_s$  : Nombre total de sites par unité de surface
- $N_i$  : Nombre de piles  $\langle\langle i \rangle\rangle$  par unité de surface

L'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée s'écrit de façon très générale :



On en déduit :

$$\gamma_i N_i = \gamma_0 N_0 P_A^i \exp \left( - \frac{\mu_{\langle\langle i \rangle\rangle}^0 - \mu_{\langle\langle 0 \rangle\rangle}^0 - i \mu_A^0}{kT} \right) \quad (R1)$$

Les  $\gamma_i$  désignent les coefficients d'activité traduisant les interactions entre piles, c'est-à-dire finalement les interactions latérales entre molécules.

Nous avons d'autre part la relation évidente :

$$\sum_{i=0}^{n_A} N_i = N_s \quad (R2)$$

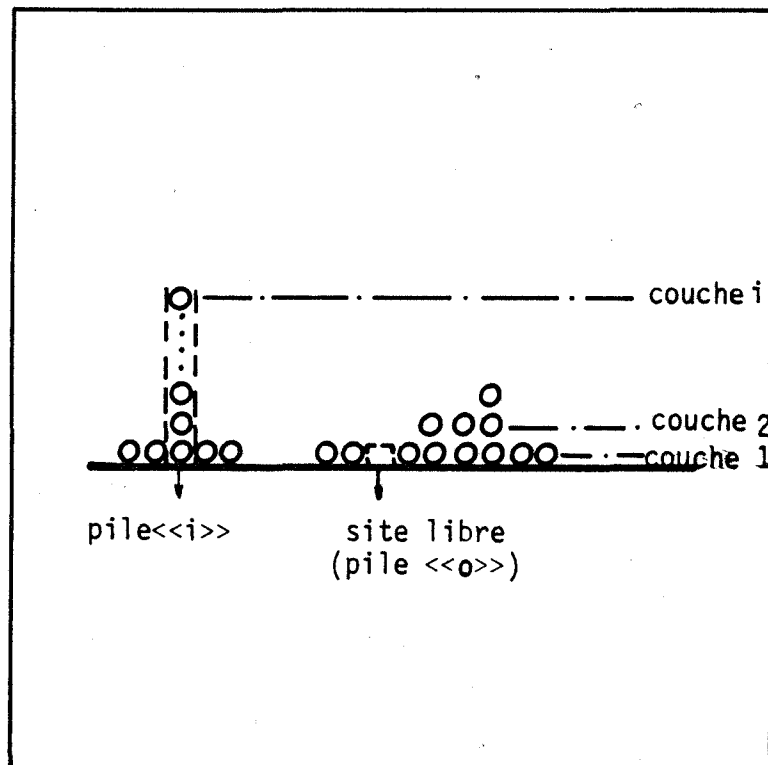


Figure 1 : Adsorption en multicouche



L'équation de l'isotherme est donnée par la relation :  $N_A = \sum_{i=0}^{n_A} i N_i$

A pression et température données, on peut déterminer la forme explicite de cette équation si on connaît les expressions mathématiques  $\mu_{<i>}^{\circ}(i)$  et  $\gamma_i(i)$ , nous les déterminerons dans le cas particulier des hypothèses adoptées par BRUNAUER EMMETT et TELLER.

### Détermination de l'équation B.E.T.

Le nombre de couches est supposé infini

$$\sum_0^{\infty} N_i = N_s \quad \Rightarrow \quad N_0 + \sum_1^{\infty} N_i = N_s \quad (R3)$$

Il n'y a pas d'interactions latérales, les coefficients d'activité sont donc tous égaux à 1.  $\gamma_i = 1$  quel que soit  $i$ . On en déduit à partir de (R1)

$$N_i = N_0 P_A^i \exp - \left( \frac{\mu_{<i>}^{\circ} - \mu_{<0>}^{\circ} - i \mu_{[A]}^{\circ}}{kT} \right)$$

Les molécules sont toutes dans l'état liquide sauf celles de la première couche, donc :

$$\mu_{<i>}^{\circ} = \mu_{<A>A}^{\circ} + (i - 1) \mu_{A1}^{\circ}$$

$\mu_{<A>A}^{\circ}$  : potentiel chimique de référence d'une molécule A dans un site  $< >_A$

$\mu_{A1}^{\circ}$  : potentiel chimique de référence d'une molécule A liquide

On peut donc écrire la nouvelle relation :

$$N_i = N_0 P_A^i \exp - i \left( \frac{\mu_{A1}^{\circ} - \mu_{[A]}^{\circ}}{kT} \right) \exp - \left( \frac{\mu_{<A>A}^{\circ} - \mu_{<0>}^{\circ} - \mu_{A1}^{\circ}}{kT} \right)$$

L'identité des éléments  $<<0>>$  et  $< >_A$  entraîne l'égalité suivante

$$\mu_{<0>}^{\circ} = \mu_{< >_A}^{\circ}$$

Pour simplifier le calcul, posons :

$$c = \exp - \left( \frac{\mu_{<A>A}^{\circ} - \mu_{>A}^{\circ} - \mu_{A1}^{\circ}}{kT} \right) \text{ et } x = \frac{P_A}{P_0} \exp - \left( \frac{\mu_{A1}^{\circ} - \mu_{[A]}}{kT} \right)$$

$$x = \frac{P_A}{P_0}$$

On en déduit :

$$N_i = N_0 C x^i$$

De (R3) on déduit :

$$N_i = N_s \frac{C x^i}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i}$$

soit :

$$N_i = N_s \frac{C x^i (1 - x)}{1 + (C - 1) x}$$

L'équation de l'isotherme s'obtient simplement :  $N_A = \sum_{i=1}^{\infty} i N_i$

Compte tenu de la relation  $\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = \frac{x}{(1 - x)^2}$  on obtient :

$$N_A = N_s \frac{C x}{(1 - x) [1 + (C - 1) x]}$$

Cette relation peut se transformer en utilisant les relations suivantes :

$$x = \frac{P_A}{P_0} \quad \frac{N_A}{N_s} = \frac{V}{V_m}$$

V : Volume adsorbé

$V_m$  : Volume d'une monocouche

L'isotherme d'adsorption en multicouches s'écrit alors :

$$V = V_m \frac{C P_A}{(P_0 - P_A) \left(1 + (C - 1) \frac{P_A}{P_0}\right)}$$

On reconnaît l'équation B.E.T., établie simplement et dont la signification du paramètre C est ainsi déterminée :

$$C = \exp - \left( \frac{\mu_{<A>A}^{\circ} - \mu_{<A>A}^{\circ} - \mu_{A1}^{\circ}}{kT} \right) \quad C = k \exp - \left( \frac{\Delta H}{kT} \right)$$

$\Delta H$  étant la variation enthalpique de la réaction de fixation d'une molécule liquide sur un site d'adsorption.

A cette isotherme d'adsorption correspond la loi de répartition des différentes piles en fonction de leur remplissage

$$N_i = N_s \frac{C \left(\frac{P_A}{P_0}\right)^i \left(1 - \frac{P_A}{P_0}\right)}{1 + (C - 1) \frac{P_A}{P_0}}$$

### Remarque

Le modèle des grands éléments de structure peut être comparé au modèle des solutions associées développé par PRIGOGINE (64). C'est bien en effet à une véritable association imposée par la structure cristalline que sont soumises les molécules adsorbées. La différence entre les deux modèles résulte de la nature des éléments  $\langle\langle i \rangle\rangle$  et des éléments associés. C'est la forme du champ de force du solide qui impose l'existence des éléments  $\langle\langle i \rangle\rangle$  mais ceux-ci ne constituent pas de véritables entités chimiques, l'association est physique et la mobilité des molécules constituant l'élément  $\langle\langle i \rangle\rangle$  implique l'existence d'une relation  $K_i^A = f(i)$  due au terme entropique, par contre, les éléments associés du modèle de PRIGOGINE sont de véritables molécules chimiques, l'association est chimique et l'on peut choisir la constante de chaque équilibre  $K_A^i$  indépendante de  $i$ .

En ce sens, la représentation de l'adsorption en multicouches localisée B.E.T. à l'aide des éléments  $\langle\langle i \rangle\rangle$  apparaît, comme un point de concours du modèle des grands éléments et des solutions associées, car pour une association physique (éléments  $\langle\langle i \rangle\rangle$ ) la constante de chaque équilibre  $K_i^A$  est dans ce cas particulier indépendante de  $i$ .



## CONCLUSION

Les études théoriques des réactions entre solides ou entre un gaz et un solide ont dû très largement leur essor à l'utilisation de la thermodynamique des défauts ponctuels et au traitement des systèmes par la méthode quasi-chimique.

Cette dernière, dans son formalisme traditionnel, est d'un usage courant pour la description des phénomènes d'adsorption. L'assimilation de la phase adsorbée (dans le cas d'une adsorption localisée) à une solution de sites libres et de sites occupés permet l'interprétation de nombreux résultats expérimentaux, toutefois, elle ne rend pas compte de l'existence des lois de répartition dans les cavités d'une zéolithe et son formalisme ne peut être utilisé pour l'adsorption localisée en multicouches selon le modèle de BRUNAUER, EMMETT et TELLER.

Pour éliminer ces deux insuffisances, nous avons généralisé la notion d'éléments de structure en introduisant un autre type d'éléments : les grands éléments (pile dans l'adsorption localisée en multicouches, ou cavités zéolithiques).

L'application du traitement thermodynamique quasi-chimique à ces grands éléments nous a permis d'établir différentes expressions théoriques d'isothermes d'adsorption de gaz pur et de mélange binaire sur une zéolithe (adsorption localisée ou non) ainsi que les lois de répartition correspondantes. Ce modèle thermodynamique de la phase adsorbée conduit également à retrouver l'expression théorique de l'isotherme d'adsorption en multicouches ainsi que la signification physique des paramètres utilisés.

Ainsi élaborée, cette théorie des grands éléments de structure rend compte qualitativement et quantitativement de phénomènes que seule la thermodynamique statistique des systèmes ouverts était jusqu'à présent capable de traiter, grâce à l'emploi de la grande fonction de partition.

Nous avons confronté les différents modèles proposés aux résultats de l'étude expérimentale de l'adsorption de différents gaz purs sur une zéolithe ; c'est ainsi que la fixation du dioxyde de carbone, de l'éthane et du n butane sur les zéolithes 4 A et 5 A de même que celle du dioxyde de carbone sur la zéolithe 13 X peuvent s'interpréter à l'aide de modèles d'adsorption localisée avec interactions, par contre, les molécules d'oxygène dans la zéolithe 5 A et d'éthane dans la zéolithe 13 X sont plus mobiles, les adsorptions correspondantes sont délocalisées dans les cavités zéolithiques

Par ailleurs, le traitement par la méthode des grands éléments permet d'avoir accès aux lois de répartition des molécules au sein des cavités zéolithiques.

En parallèle avec ce travail théorique, nous avons mis au point une méthode expérimentale originale permettant l'étude des mélanges gazeux en équilibre avec un solide par l'usage complémentaire des deux techniques : l'analyse thermogravimétrique et l'absorption infra-rouge.

Les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'adsorption du mélange dioxyde de carbone-éthane sur la zéolithe 4 A sont en bon accord avec les prévisions théoriques.

D'autre part, la confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux de la littérature montre que l'on peut souvent choisir le seul paramètre d'interaction inconnu du mélange binaire égal à zéro. De ce fait, la théorie proposée permet de prévoir a priori le comportement d'un mélange binaire à partir des données de ses constituants purs.

La méthode des grands éléments, nouvelle représentation thermodynamique dans la ligne du modèle des solutions associées ou de l'atome entouré, devrait trouver d'autres axes d'applications, en particulier l'étude thermodynamique des réactions hétérogènes en phase divisée (ou dispersée) ainsi que les traitements cinétiques de réactions catalytiques.

NOTATIONS
-----------

Afin de ne pas alourdir cette liste, nous ne détaillerons les notations que pour un gaz, celles utilisées pour l'autre gaz, dans le cas du mélange binaire, s'en déduisant facilement. Les notations des grandeurs extensives se rapportent à une unité de masse de zéolithe.

$T$	Température absolue
$P$	Pression totale
$P_A$	Pression du gaz A
$[A]$	Molécule gazeuse de A
$\sigma$	Site d'adsorption en surface
$A-\sigma$	Molécule du constituant A adsorbée sur un site $\sigma$
$( )$	Site d'adsorption dans un canal
$(A)$	Molécule du constituant A occupant un site $( )$
$N_s$	Nombre de sites d'adsorption en surface
$N_v$	Nombre de sites d'adsorption dans les canaux
$N_A^s$	Nombre de molécules A fixées en surface
$N_A^v$	Nombre de molécules A fixées dans les canaux
$\langle\langle i \rangle\rangle$	Cavité contenant $i$ molécules (en solution avec d'autres cavités)
$\langle i \rangle$	Etat de référence d'une cavité contenant $i$ molécules
$N_c$	Nombre de cavités
$\bar{n}_A$	Nombre moyen de molécules A par cavité
$n_A$	Nombre maximal de sites d'adsorption dans une cavité
$N_i$	Nombre de cavités contenant $i$ molécules



$\bar{S}_i$	Entropie partielle relative à une cavité
$\bar{V}_i$	Volume partiel relatif à une cavité
$V_c$	Volume d'une cavité
$S_A$	Entropie molaire du gaz A
$h_A$	Enthalpie molaire du gaz A
$K_i^A$	Constante d'équilibre
$K_{ij}^A$	Constante d'équilibre
$K_A$	Constante de Henry
$\mu_{\langle\langle i \rangle\rangle}$	Potentiel chimique d'une cavité $\langle\langle i \rangle\rangle$
$\mu_{\langle i \rangle}^\circ$	Potentiel chimique de référence d'une cavité $\langle i \rangle$
$\{\{A\}\}$	Molécule A délocalisée dans une cavité
$\{ \}_A$	Site d'adsorption localisé dans une cavité
$\{A\}_A$	Molécule A occupant un site $\{ \}_A$
$\mu_{\{ \}_A}$	Potentiel chimique (Virtuel) d'un site $\{ \}_A$
$\mu_{\{ \}_A}^\circ$	Potentiel chimique de référence d'un site $\{A\}_A$
$\mu_{\{A\}_A}$	Potentiel chimique d'une molécule $\{A\}_A$
$\mu_{\{A\}_A}^\circ$	Potentiel chimique de référence d'une molécule $\{A\}_A$
$\mu_{\{\{A\}\}}$	Potentiel chimique d'une molécule $\{\{A\}\}$
$\bar{h}_{\{ \}_A}$	Enthalpie partielle d'un site $\{ \}_A$

$\bar{s}_{\{ \} A}$	Entropie partielle d'un site $\{ \}_A$
$\bar{h}_{\{A\} A}$	Enthalpie partielle d'une molécule $\{A\}_A$
$\bar{s}_{\{A\} A}$	Entropie partielle d'une molécule $\{A\}_A$
$h^{\circ}_{\{ \} A}$	Enthalpie de référence d'un site $\{ \}_A$
$s^{\circ}_{\{ \} A}$	Entropie de référence d'un site $\{ \}_A$
$h^{\circ}_{\{A\} A}$	Enthalpie de référence d'une molécule $\{A\}_A$
$s^{\circ}_{\{A\} A}$	Entropie de référence d'une molécule $\{A\}_A$
$h^{\circ}_i$	Enthalpie de référence d'une cavité $\langle i \rangle$
$s^{\circ}_i$	Entropie de référence d'une cavité $\langle i \rangle$
$\Delta G^{\circ}_{A1}$	Enthalpie libre de référence, adsorption localisée
$\Delta G^{\circ}_{Ad}$	Enthalpie libre de référence, adsorption délocalisée
$W_A$	Energie d'échange entre un site libre et un site occupé
$A$	Constante d'interaction en phase adsorbée
$\Pi$	Pression en phase adsorbée
$f$	Pression interne
$a$	Covolume du constituant A
$\epsilon$	Energie d'interaction moléculaire



## P L A N

### INTRODUCTION

#### A. MISE À JOUR BIBLIOGRAPHIQUE

##### 1. ADSORPTION A LA SURFACE D'UN SOLIDE

##### 2. CAS PARTICULIER DES SOLIDES POREUX

###### 2.1. Classification des corps poreux

###### 2.2. Structure des zéolithes

###### 2.2.1. Zéolithes A

###### 2.2.2. Zéolithes X

###### 2.3. Principaux modèles théoriques d'adsorption sur les zéolithes

###### 2.3.1. Adsorption d'un gaz

###### 2.3.1.1. Modèle macroscopique : DUBININ-POLANYI

###### 2.3.1.2. Modèle statistique : RUTHVEN et coll.

###### 2.3.2. Adsorption d'un mélange binaire

###### 2.3.2.1. Théorie I.A.S.T. de MYERS et PRAUSNITZ

###### 2.3.2.2. Modèle microscopique : RUTHVEN et coll.

#### B. ÉTUDE THÉORIQUE DES ÉQUILIBRES D'ADSORPTION D'UN GAZ OU D'UN MÉLANGE GAZEUX ET D'UNE ZÉOLITHE

#### Chapitre I - ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION D'UN GAZ - MÉTHODE DES GRANDS ÉLÉMENTS DE STRUCTURE

##### 1. MODÈLE QUASI-CHIMIQUE D'ADSORPTION D'UN GAZ

###### 1.1. Formulation du modèle

###### 1.2. Expression générale du nombre de molécules fixées

###### 1.3. Expressions de $N_A^S$ et $N_A^V$

## 2. EQUATION DEDUITE DES CONDITIONS DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME

### 2.1. Conditions isothermes

#### 2.1.1. Adsorption localisée

##### 2.1.1.1. Modèle sans interactions

- a) Lois de répartition
- b) Courbes isothermes

##### 2.1.1.2. Modèle avec interactions

- a) Lois de répartition
- b) Courbes isothermes

#### 2.1.2. Adsorption délocalisée

##### 2.1.2.1. Modèle sans interactions

- a) Lois de répartition
- b) Courbes isothermes

##### 2.1.2.2. Modèle avec interactions

- a) Lois de répartitions
- b) Courbes isothermes

### 2.2. Conditions isobares ou isostères

### 2.3. Influence des principaux paramètres sur la forme des isothermes et des lois de répartition

#### 2.3.1. Isothermes

##### 2.3.1.1. Nature des interactions en phase adsorbée

###### 2.3.1.1.1. Modèle localisé

###### 2.3.1.1.2. Modèle délocalisé

##### 2.3.1.2. Influence de la dispersion des sites

#### 2.3.2. Lois de répartition et nature des interactions

## 3. EXTENSION DU MODELE A PLUSIEURS TYPES DE CAVITES

## Chapitre II. MODÈLE THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION D'UN MÉLANGE DE DEUX GAZ

1. HYPOTHESES ET FORMULATION QUASI-CHIMIQUE
2. ADSORPTION LOCALISEE DE CHACUN DES DEUX GAZ
  - 2.1. Modèle sans interactions
    - 2.1.1. *Lois de répartition*
    - 2.1.2. *Courbes isothermes et isobares*
  - 2.2. Modèle avec interactions
    - 2.2.1. *Lois de répartition*
    - 2.2.2. *Courbes isothermes et isobares*
3. ADSORPTION DELOCALISEE DE CHACUN DES DEUX GAZ
  - 3.1. *Lois de répartition*
  - 3.2. *Courbes isothermes et isobares*
4. ADSORPTION LOCALISEE D'UN GAZ ET DELOCALISEE DE L'AUTRE GAZ

## C. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES ÉQUILIBRES D'ADSORPTION SUR LES ZÉOLITHES A ET X DE DIFFÉRENTS GAZ - EXTENSION À L'ADSORPTION DE MÉLANGES GAZEUX - APPLICATION DES MODÈLES THÉORIQUES AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX -

## Chapitre I. MÉTHODES D'ÉTUDE ET APPAREILLAGE

1. ADSORPTION D'UN GAZ
  - 1.1. Analyse thermogravimétrique
  - 1.2. Microcalorimétrie
2. ADSORPTION D'UN MÉLANGE BINAIRE
  - 2.1. Première technique : analyse thermogravimétrique
  - 2.2. Deuxième technique
    - 2.2.1. *Méthode continue : Analyse de la phase adsorbée "in situ"*
    - 2.2.2. *Méthode semi-continue : Analyse de la phase gazeuse*
    - 2.2.3. *Méthode discontinue : Analyse de la phase adsorbée par adsorption infra-rouge*
3. TECHNIQUES ANNEXES

## Chapitre II. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE L'ADSORPTION DE DIFFÉRENTS GAZ PURS SUR LES ZÉOLITHES A ET X

### 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- 1.1. Etude expérimentale
- 1.2. Interprétation des résultats

### 2. ADSORPTION SUR LA ZEOLITHE 4 A

- 2.1. Etude expérimentale
  - 2.1.1. *Etude thermogravimétrique des isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone et de l'éthane*
    - 2.1.1.1. *Adsorption du dioxyde de carbone*
    - 2.1.1.2. *Adsorption de l'éthane*
  - 2.1.2. *Etude microcalorimétrique de l'adsorption du dioxyde de carbone*
  - 2.1.3. *Etude par absorption infra-rouge du dioxyde de carbone adsorbé*
- 2.2. Interprétation des résultats
  - 2.2.1. *Adsorption du dioxyde de carbone*
  - 2.2.2. *Adsorption de l'éthane*

### 3. ADSORPTION SUR LA ZEOLITHE 13 X

- 3.1. Etude expérimentale
- 3.2. Interprétation des résultats
  - 3.2.1. *Adsorption du dioxyde de carbone*
  - 3.2.2. *Adsorption de l'éthane*

## Chapitre III. ADSORPTION DE MÉLANGES GAZEUX SUR LES ZÉOLITHES 4 A ET 5 A

### 1. APPLICATION DES MODELES THEORIQUES ET CERTAINS RESULTATS EXPERIMENTAUX CHOISIS DANS LA BIBLIOGRAPHIE

- 1.1. Rappels sur les propriétés des gaz purs. Ethane, dioxyde de carbone  
n butane

1.2. Adsorption du mélange dioxyde de carbone - n butane

1.3. Adsorption du mélange dioxyde de carbone - éthane

1.4. Etude des lois de répartition

## 2. ADSORPTION DU MELANGE DIOXYDE DE CARBONE - ETHANE SUR LA ZEOLITHE 4 A

2.1. Mode opératoire et résultats expérimentaux

2.2. Interprétation théorique des isothermes d'adsorption du mélange dioxyde de carbone - éthane

2.2.1. *Constantes d'adsorption des gaz purs*

2.2.2. *Interprétation des résultats*

2.2.3. *Conclusion.*

## CONCLUSION

ANNEXE : Application de la méthode des grands éléments à l'adsorption en multicouches





B I B L I O G R A P H I E
---------------------------

- (1) Th. VOLKENSTEIN. : Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs. Masson, 1971.
- (2) LANGMUIR : d'après A.E. FLOOD : the solid-gas interface, M. DEKKER. 1967.
- (3) DELLYLES : d'après A.E. FLOOD : the solid-gas interface. M. DEKKER. 1967.
- (4) BRUNAUER, EMMET et TELLER : d'après A.E. FLOOD : the solid-gas interface, M. DEKKER, 1967.
- (5) H. EYRING, k.j. LAIDLER et S. GLASSTONE : the theory of rate processes, International student Edition, 1941.
- (6) FREUNDLICH : d'après J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et A. JELLI : Chimie Physique des phénomènes de surface, Masson, Paris, 1971.
- (7) TEMKIN : d'après J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et A. JELLI : Chimie Physique des phénomènes de sruface, Masson, Paris, 1971.
- (8) POLANYI : d'après S.J. CREGG, K.S.W. SING : Adsorption surface area and porosity, Academic Press, Londres, 1961.
- (9) M.M. DUBININ : J. Colloid. Interf. Sci., 1967, 23, 487.
- (10) HILL : d'après J.M. THOMAS et W.J. THOMAS : Introduction to the principles of heterogeneous catalysis, Academic Press, Londres et New York, 1967.
- (11) R. FOWLER et F. GUGGENHEIM : Statistical thermodynamics, Cambridge University Press, New-York, 1952. p. 421.
- (12) E.A. FLOOD : The solid gas interface. M. DEKKER, New-York, 1967.
- (13) HILL-EVERETT : d'après A. CLARK : the theory of adsorption and catalysis Academic Press, 1970.
- (14) VOLMER : d'après J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et A. JELLI : Chimie Physique des phénomènes de surface, Masson, Paris, 1971.
- (15) BRECK : Zeolite molecular sieves, J. Wiley and sons, 1973, P. 83

- (16) R.M. BARRER : Chem. Ind., 1968, 36, 1203.
- (17) K.F. FISCHER et W.M. MEIER : Fortsch. Mineral., 1965, 42, 50.
- (18) R.M. BARRER, K.W. BULTITUDE et I.S. KERR : J. Chem. Soc., 1959, p. 1521.
- (19) W.M. MEIER et M. WALTER : Molecular sieves Pap. Conf., 1967, p 10-17.
- (20) A.V. KISELEV et A.A. LOPATKIN : Kinet., Kataliz. S.S.S.R., 1963, 4 (5), 786.
- (21) D.M. RUTHVEN et R.I. DERRAH : J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 1975, 71(10)2031.
- (22) R.M. BARRER : Molecular sieves, Phys chem, Mai 1965.
- (23) P.L. WALKER, L.G. AUSTIN et S.P. NANDI : Chem. Phys. Carbon, 1966, 2, 257-371.
- (24) M. ROQUES : Thèse Nancy, 1974.
- (25) V.A. BAKAEV et M.M. DUBININ : Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim. 1967, 10, 2156.64.
- (26) YANADIGA, RUSSEL et SEFF : J. Phys. Chem., 1972, 76(18), 2597.
- (27) A. CLARK : The theory of adsorption and catalysis, Academic Press, 1970, p. 136.
- (28) KIRKWOOD et MUELLER : d'après A. CLARK : The theory of adsorption and catalysis, Academic Press, 1970, p. 136.
- (29) A.V. KISELEV : Proc. Intern. Cong. Surface Activity 2nd London 2, 168, 1957.
- (30) J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et A. JELLI : chimie, physique des phénomènes de surface, Masson, 1971, p. 45
- (31) R.M. BARRER, R.M. GIBBONS : Trans. Faraday Soc., 61, 948.
- (32) A.V. KISELEV et A.A. LOPATKIN : Molecular sieves, Soc. Chem. Indus. Londres, 1968, 252.

- (33) A.V. KISELEV, A.A. LOPATKIN et L.G. RYABOUKHINA : Bull. Soc. Chim., 1972, 4, 1324.
- (34) J.L. GINOUX, J.C. LANG et L. BONNETAIN : Molecular sieves, Adv. chem. Ser. n° 121, American Chemical Society, Washington, D.C., 1973, p. 382.
- (35) W.K. LEWIS, E.R. GILLILAND, B. CHERTOW, W.P. CADOGAN : d'après LANG Thèse Grenoble 1975.
- (36) KAGANER : d'après S.J. CREGG et K.S. SING : Adsorption surface area and parasity, Academic Press, Londres, 1967.
- (37) P. BRAUER, A.A. LOPATKIN et G.P. STEPANEZ : Adv. chem. Series, 1971, 102, 97.
- (38) V.A. BAKAEV, I.A. KALINNIKOVA et V.V. SERPINSKII : Ser. Khim., 1973, 2, 452.
- (39) D.M. RUTHVEN et K.F. LOUGHLIN : J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1972, 68, 696.
- (40) V.A. BAKAEV : Dokl. Acad. Nauk. S.S.S.R., 1966, 167 (2), 369.
- (41) D.M. RUTHVEN : Nature phys. Sci, 1971, 232(29), 70
- (42) R. FOWLER et F. GUGGENHEIM : Statistical thermodynamics, Cambridge University Press, New-York, 1952.
- (43) J.C. LANG : Thèse, Grenoble 1975.
- (44) A.L. MYERS et J.M. PRAUSNITZ : A.I. ch. E.J. 1965, 11, 121.
- (45) A. GLESSNER et A.L. MYERS : Chem. Eng. Symp. Ser., 1969, 65 (96), 73.
- (46) T.L. HENSON et R.L. KABEL : A.I. Ch. E. J., 1966, 12(3), 66.
- (47) D.M. RUTHVEN, K.F. LOUGHLIN et KA. HOLBOROW : chem. Engen. Sci., 1973, 28(3), 701.
- (48) J.M. VERGNAUD, M. MANGE, M. GUYOT de la HARDROUYERE et B. RAY-COQUAIS. Bull. Soc. Chim., 1965, 5, 1279.

- (49) D. BERNACHE-ASSOLLANT et G. THOMAS : J. Chim. Phys., 1975, 72(11-12), 1241.
- (50) D. BERNACHE-ASSOLLANT et G. THOMAS : J. Chim. Phys., 1976, 73(11-12), 967.
- (51) D. BERNACHE-ASSOLLANT et G. THOMAS : C.R.Acad.Sci. 285 Série C. 1977 p. 331.
- (52) D. BERNACHE-ASSOLLANT et G. THOMAS : J. Chim. Phys., 1976, 73(11-12), 975.
- (53) R.P. DANNER et L.A. WENZEL : A.I. ch. E. J., 1969, 15(4), 515.
- (54) J. CRUCHAUDET, M.H. SIMONOT-GRANGE et A. COINTOT : Bull. Soc. Chim., 1973, 11, 2937-2941.
- (55) J.D. EAGAN et R.B. ANDERSON : J. Colloid. Interf. Sci. 1975, 50(3), 419.
- (56) A. COINTOT, P. CARTRAUD et Ch. CLAVAUD : J. Chim. Phys., 1974, 71(5), 765
- (57) M.C. VEYSSIERE et A.COINTOT : Bull. Soc. Chim., 1975, (5-6), 1071.
- (58) P. CARTRAUD et A. COINTOT : J. Chim. Phys., 1975, 72(7-8), 900.
- (59) W. DAHLKE : Z. Physik, 1936, 102, 360 - d'après HERZBERG (59)
- (60) G. HERZBERG : Molecular Spectra and molecular structure - Tome II, D. Van Nostrand Company Inc., New-York, 1964, 535.
- (61) M.M. AVGUL, B.G. ARISTOV, A.V. KISELEV et L. Ya KURDYUKOVA : Russ. J. Phys. Chem., 1968, 42(10), 1424.
- (62) R.M. BARRER et R.M. GIBBONS : Trans Faraday Soc., 1965, 61, 948
- (63) International Critical tables of Numerical Data. Physics, chemistry and technology - Mc Grow-Hill book Company Inc. - New-York et Londres 1928.
- (64) I. PRIGOGINE, R. DEFAY : Thermodynamique chimique, Ed. Desoer, 1950.
- (65) R.M. BARRER, J.W. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc., 1956, A 237, 439 d'après BRECK (15).

## ERRATA

- P. 11 : L. 8 donc
- P. 12 : L. 11 un nombre  $\bar{N}$  moyen de molécules par unité de masse  
L. 23 remplacer  $\bar{n}$  par  $\bar{N}$   
L. 24 " "  
L. 28 " "  
L. 30 " "
- P. 13 : L. 16 remplacer  $\bar{n}$  par  $\bar{N}$   
L. 19 " "
- P. 14 : dernière ligne KP
- P. 15 : remplacer kp par KP dans l'expression de  $\bar{n}$   
MYERS et PRAUSNITZ
- P. 25 : L. 4 isobare
- P. 55 : L. 4  $j \Delta G_{BL}^{\circ}$
- P. 57 : L. 8  $j \Delta G_{BL}^{\circ}$
- P. 82 : L. 12 du dioxyde de carbone
- P. 90 : Méthode d'absorption infra-rouge



AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974

VU les rapports de M. P. BARRET, Professeur à DIJON

M. A. PACALT, Professeur à l'Université de  
TALENCE

M. G. THOMAS, Chargé de Recherche au C.N.R.S.

M. ....

M. BERNACHE - ASSOLLANT Didier est autorisé

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le 3 juillet 1978

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.

Didier Cau

Dr G. CAU



**Ph. TRAYNARD**  
Président  
de l'Institut National Polytechnique

[Signature]







